

ІТМО

**М.С. Масалович, С.А. Уласевич, А.А. Балдина,
П.И. Зырянова, Е.Ф. Кривошапкина, Е.В. Скорб**

ВВЕДЕНИЕ В КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ



**Санкт-Петербург
2023**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

**М.С. Масалович, С.А. Уласевич, А.А. Балдина,
П.И. Зырянова, Е.Ф. Кривошапкина,
Е.В. Скорб**
**ВВЕДЕНИЕ В КАЧЕСТВЕННЫЙ И
КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВ**

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В УНИВЕРСИТЕТЕ
ИТМО

по направлению подготовки 18.03.01 Химическая технология
в качестве Учебно-методического пособия для реализации основных
профессиональных образовательных программ высшего образования
бакалавриата

ИТМО

Санкт-Петербург
2023

Масалович М.С., Уласевич С.А., Балдина А.А., Зырянова П.И.,
Кривошапкина Е.Ф., Скорб Е.В., ВВЕДЕНИЕ В КАЧЕСТВЕННЫЙ И
КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ – СПб:
Университет ИТМО, 2023. – 43 с.

Рецензент(ы):

Назарова Елена Александровна, кандидат химических наук, заведующий лабораторией научно-образовательного центра химического инжиниринга и биотехнологий, Университета ИТМО.

В данном пособии представлен краткий курс лабораторных работ по двум основным разделам аналитической химии: качественному и количественному анализу вещества. Целью пособия является ознакомление студентов с основными методиками лабораторного анализа и формирование навыков проведения качественных реакций и титрования. Пособие рекомендовано для подготовки к выполнению лабораторного практикума и как справочный материал при составлении отчетов по результатам испытаний. Пособие предназначено для студентов научно-образовательного центра инфохимии университета ИТМО в рамках курса Аналитическая химия, а также может быть рекомендовано студентам со специализацией в области естественных наук.

The logo of ITMO University, consisting of the letters 'ITMO' in a bold, black, sans-serif font. The 'I' and 'T' are connected, and the 'O' is a solid circle.

Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2023
© Масалович М.С., Уласевич С.А., Балдина А.А., Зырянова П.И.,
Кривошапкина Е.Ф., Скорб Е.В., 2023

Содержание

ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ	4
ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТОВ ПО ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ	7
Шаблон оформления лабораторного журнала	9
ЧАСТЬ 1. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ	10
1.1. Дробный анализ	10
1.2. Систематический анализ	11
Лабораторная работа №1. Качественное определение ионов, содержащихся в природной воде дробным анализом	17
Лабораторная работа № 2. Качественные реакции щелочных и щелочноземельных металлов по окраске пламени	20
Лабораторная работа № 3. Проведение анализа смеси катионов аммиачно-фосфатным методом	21
ЧАСТЬ 2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ	23
МЕТОД ТИТРИМЕТРИИ	23
Лабораторная работа №4. Комплексометрическое титрование. Определение жесткости воды	23
Стандартизация раствора ЭДТА по цинку методом пипетирования	23
Титрование ионов кальция раствором ЭДТА	25
Комплексометрическое определение общей жесткости минеральной воды	26
Лабораторная работа № 5. Окислительно-восстановительное титрование	27
Количественные характеристики ОВР. Восстановительные потенциалы	28
Стандартизация раствора перманганата калия по оксалату калия	30
Перманганатометрическое определение пероксида водорода	31
Лабораторная работа №6. Кислотно-основное титрование с использованием автоматического титратора. Потенциометрическое титрование	32
Список литературы	42

Правила работы в химической лаборатории. Техника безопасности

Работа в химической лаборатории никогда не относилась к категории безопасных. История науки со времен средневековых алхимиков и до наших дней изобилует примерами тяжелых несчастных случаев, нередко с человеческими жертвами из-за взрывов, пожаров и прочих, зачастую непредвиденных ситуаций в лаборатории. Современная химия немыслима без широкого использования электроэнергии, агрессивных и токсичных соединений, большинство из которых обладает взрыво- или пожароопасными свойствами [1].

Обязанности ментора:

1. Перед началом занятий проверить исправность приборов и готовность лаборатории к началу занятий, контролировать наличие дистиллированной воды в емкостях, при необходимости наполнить их.
2. По окончании занятия проверить состояние и чистоту рабочих мест студентов.
3. Стереть записи с доски.
4. Сдать химическую лабораторию заведующему лабораторией.

Обязанности студентов:

1. Иметь постоянное рабочее место в лаборатории.
2. Поддерживать чистоту, порядок на рабочем месте и в лаборатории.
3. Использованные приборы и реактивы возвращать на свои места.
4. Выполнять ту работу, которая указана в инструкции.
5. Беречь электроэнергию, приборы, посуду, реактивы.
6. Сухие реактивы отбирать чистым, сухим шпателем, пробиркой, ложечкой.
7. Брать при этом минимальное количество реактивов, если в описании не указано, сколько, то:
 - сухого вещества в количестве, закрывающем дно пробирки;
 - раствора не более 1/6 объема пробирки.
8. Держать склянку этикеткой к ладони, наливая из нее раствор.
9. Отверстие нагреваемого сосуда направлять в сторону от себя и от товарища.
10. Смешивая концентрированную кислоту с водой, лить кислоту в воду, а не наоборот.
11. После использования склянку с реактивом закрыть пробкой и поставить на место.
12. Работы, связанные с выделением вредных газов или дыма, выполнять в вытяжном шкафу при включенной вентиляции.
13. Быть осторожным при работе с концентрированными кислотами, щелочами, горючими и легковоспламеняющимися жидкостями.
14. Не оставлять без присмотра работающие приборы, газовые горелки.

15. Не оставлять растворы с горючими и легковоспламеняющимися жидкостями вблизи (не менее 50 см) от работающей спиртовой горелки или плитки с открытой спиралью.

16. Окончив работу, тщательно вымыть посуду, руки с мылом.

17. Записать полученные результаты лабораторной работы в лабораторный журнал, указав дату, название и цель работы, индивидуальное задание, краткое теоретическое обоснование и содержание работы (поэтапно), уравнения химических реакций, расчетные формулы, расчеты, рисунки, графики, выводы по работе. По результатам проделанной работы составить отчет согласно прилагаемой методике, защитить его.

18. Сдать рабочее место дежурному.

Студент должен знать: местоположение в лаборатории аптечки, огнетушителя (а также тип огнетушителя), ящика с песком, мойки, корзины для мусора, рубильника.

В лаборатории запрещается:

- находиться без халата или в расстегнутом халате;
- курить, принимать пищу, громко разговаривать, делать резкие движения, слушать музыку в наушниках;
- сливать в раковину растворы кислот, щелочей, солей ртути, серебра, органические жидкости;
- выбрасывать в раковину остатки химических веществ, фильтры, спички, стеклянный бой;
- ставить на тетради и инструкции (бумажные носители) склянки с реактивами;
- зажигать спиртовку от другой спиртовки;
- пользоваться реактивами без этикеток на банках (склянках) или с сомнительными надписями на них;
- оставлять неподписанными свои образцы, а также растворы кислот, щелочей и растворителей, отобранных из банки в меньшую емкость;
- выбрасывать в мусорку остатки реактива, отобранного с избытком. Избыток реактива необходимо отобрать в соответствующую по размеру емкость и подписать также, как написано на этикетке с реактивом, и указать время отбора;
- засасывать жидкости в пипетки ртом;
- сливать излишки раствора реактива обратно в банку (склянку);
- отбирать аликвотные части растворов с использованием пипетки либо пипет-дозаторов из общей банки (склянки);
- ставить пробки от реактивов нижней частью на стол;
- пробовать реактивы на вкус;
- оставлять просыпанный реактив на весах, столах и других рабочих поверхностях.

Первая помощь при несчастных случаях

1. На случай **пожара** в лаборатории должен быть пенный либо порошковый огнетушитель.

2. При **пожарах** самым надежным средством тушения является песок и огнетушители. В большинстве случаев для тушения пожаров в лабораториях нельзя пользоваться водой, так как при горении органических жидкостей вода способствует распространению огня. Человека можно потушить **порошковым** огнетушителем либо, обернув пледом, покатать по полу. Загоревшиеся электроприборы рекомендуется тушить углекислотным огнетушителем, так как он принесет минимальный вред приборам.

Не пожар, а паника – самое опасное явление при вспышке и пожаре!

3. При **термических ожогах** (небольших) обожженное место следует смазать глицерином или приложить вату, смоченную спиртом. При **более сильных ожогах** обожженное место нужно смазать мазью от ожогов.

4. При **ожогах химическими веществами** участок кожи промыть большим количеством воды в течение **10–15 минут**; обожженное место при ожогах кислотой смочить 3 %-ным раствором гидрокарбоната натрия (питьевой соды), при ожогах щелочью – смыть 2 %-ным раствором борной кислоты или 1 %-ным раствором уксусной кислоты. После этого обожженное место смазать мазью от ожогов или вазелином.

5. При **ожогах глаз** – промыть обильно водой в течение **15–20 мин.** При ожоге щелочью промыть изотоническим раствором хлорида натрия (0,9 %-ный раствор), при ожоге кислотой – 3 %-ным раствором гидрокарбоната натрия. Немедленно вызвать врача.

6. При попадании **брома на кожу** нужно немедленно снять бром ватным тампоном, смоченным каким-либо органическим растворителем – спиртом, бензином, бензолом и т. п. После этого нейтрализовать поверхность кожи раствором соды. Также хорошо помогает обтирание пораженного места глицерином или смывание мазью от ожогов.

7. При попадании **концентрированной серной кислоты** на кожу, участок следует быстро промокнуть салфеткой, а затем промыть большим количеством воды в течение **10–15 минут**; обожженное место при ожогах кислотой смочить 3 %-ным раствором гидрокарбоната натрия (питьевой соды).

8. При **порезах стеклом** нужно удалить осколки из ранки и, убедившись, что стекла там нет, смазать поверхность **вокруг пораженного места** йодом и перевязать.

9. При отравлении:

– *через рот*: прополоскать рот водой, при необходимости вызвать рвоту, давая пострадавшему пить большое количество теплой воды с несколькими каплями нашатырного спирта; **в случае бессознательного состояния пострадавшего вызывать рвоту нельзя – немедленно вызвать врача!**

– *через дыхательные пути*: вывести пострадавшего на свежий воздух, обеспечить полный покой, предохранять от охлаждения, вызвать врача.

Требования к оформлению отчетов по лабораторным работам

Для работы в лабораторном практикуме каждому студенту необходимо иметь тетрадь – рабочий журнал, который используется для записи материалов практических занятий: условий проведения эксперимента и его результатов, а также черновой обработки экспериментальных данных. Перед выполнением работы студент предъявляет преподавателю частично заполненный рабочий журнал в электронном виде или на бумажном носителе с указанием названия, цели работы, кратким теоретическим обоснованием, необходимыми расчетными формулами и уравнениями реакций, списком реактивов и оборудования; отвечает на вопросы и получает допуск. По окончании занятия результаты опытов и их предварительная обработка предъявляются преподавателю (или ментору), который по ним оценивает качество выполнения лабораторной работы.

Отчет по лабораторной работе выполняется в электронном виде, в формате .pptx и размещается по ссылке на репозиторий, указанный преподавателем.

После загрузки отчета необходимо добавить комментарий на 1 слайде и отметить почту преподавателя, например, «xxx@itmo.ru Отчет готов» (для получения уведомления). После первичной проверки отчета преподавателем, необходимо исправить замечания и внести требуемые корректировки.

Сдать отчет необходимо в течение 14 дней после проведения работы.

Отчет по лабораторной работе должен быть выполнен грамотно, аккуратно, логично. Отчет должен содержать:

1. **Название работы** – пишется полностью, без сокращений. Все названия химических элементов и соединений записываются словами и соответствующими им формулами.

2. **ФИО студента, курс, электронная почта для коммуникации.** Дата проведения лабораторной работы.

2. **Цель работы** должна быть сформулирована четко и кратко, в одном-двух предложениях, и **индивидуальное задание**, если оно было выдано преподавателем.

3. **Краткое содержание работы**, включающее необходимый теоретический материал (определения, уравнения химических реакций, расчетные формулы с указанием размерностей величин). Формулы должны быть пронумерованы.

4. **Оборудование и реактивы** с указанием назначения и концентрации растворов используемых в работе веществ.

5. **Схему установки** (при необходимости). Схему можно представить в упрощенном виде, но так, чтобы она поясняла принцип действия установки. Рисунок необходимо подписать и указать названия всех его элементов.

6. **Описание методики эксперимента** должно отражать последовательность выполнения работы. Необходимо кратко охарактеризовать каждый этап эксперимента с указанием используемой химической посуды, методики и точности проводимых операций, рабочих растворов реагентов и их концентраций,

индикатора, наблюдаемых эффектов и т. д. Добавить необходимые визуальные материалы (фотографии и т. п.).

7. Результаты непосредственных измерений и расчетов на их основе – в виде таблиц и графиков. Обработку экспериментальных результатов проводят по формулам. Необходимо записать ее общий вид и далее подставить в нее числовые значения физических величин с указанием их размерности; результат расчета приводят также с указанием размерности. При выполнении серии однотипных расчетов необходимо привести в отчете в качестве образца один из них, а остальные вычисления сделать в рабочем журнале.

8. Выводы по результатам лабораторной работы формулируются конкретно, в краткой форме и отражают следующие моменты:

а) какими методами и что исследовано в работе **относительно поставленной задачи, цели;**

б) какие установлены количественные и качественные закономерности, их соответствие теоретически ожидаемым;

в) значения найденных величин и сопоставление их с результатами других исследований (дополнительный слайд со ссылками и абстрактами статей из журналов WoS, Scopus), а также с расчетными или справочными данными (корреляции, их наличие или отсутствие).

9. Ответы на контрольные или дополнительные вопросы.

Копирование материалов отчета запрещено.

Требования к оформлению таблиц:

а) каждая таблица должна иметь свой номер и тематический заголовок, раскрывающий ее содержание и включающий фиксированные по ходу эксперимента параметры (температура, концентрации стандартных растворов, объем мерной колбы, размер аликвотной части, индикаторы и т. д.);

б) заголовки вертикальных граф записывают полностью или стандартными буквенными обозначениями с указанием размерности;

в) числа в таблице должны содержать столько значащих цифр, сколько позволяет точность проведенных измерений. При выполнении параллельных измерений (например, параллельные титрования) находят их среднее значение, которое приводят в конце соответствующей вертикальной графы и берут за основу для последующих расчетов;

г) если ряд цифр в колонке имеет общий множитель, то его выносят в заголовок графы. Например, если есть серия результатов типа $x = a10^n$ или $x = a10^{-n}$, то в графу заносится только значащая цифра «а», а в заголовок вносится соответственно обозначение $x \cdot 10^n$ или $x \cdot 10^{-n}$.

Обработанные и обобщенные результаты измерений или вычислений для наглядности представляют в виде графиков. Они должны быть построены на компьютере с использованием соответствующей программы и затем добавлены в презентацию. Каждый график должен иметь свой номер (Рисунок 1 – и т. д.) и заголовок (по аналогии с заголовком таблицы, ему соответствующей).

Шаблон оформления лабораторного журнала

Научно-образовательный центр инфохимии
Практикум по аналитической химии

ФИО студента _____ курс _____ группа _____

Дата:

Название работы:

Цель работы; индивидуальное задание (если имеется).

Уметь изложить краткое теоретическое обоснование и содержание работы (по-этапно).

Написать уравнения химических реакций или механизм.

Расчетные формулы, теоретические расчеты (если необходимо).

Используемые реактивы, посуда.

Особые указания по технике безопасности.

Схема установки, прибора.

Шаблон таблицы для экспериментальных данных и хода эксперимента.

Виза преподавателя о допуске к работе _____ Дата

Пример оформления хода работы:

Ход работы		
Уравнения проводимых реакций	Наблюдаемый эффект	Вывод

Выводы:

Ответы на контрольные вопросы.

Часть 1. Качественный анализ.

1.1. Дробный анализ

При проведении анализа необходимо соблюдать условия проведения реакций, такие как концентрация реагентов, среда, значение pH и температура. Например, для обнаружения NH_4^+ необходимо нагревание и действие щелочи на исследуемый раствор. В случае среды стоит учитывать, что реагенты могут растворяться, при той или иной среде. В частности, CaC_2O_4 растворим в сильных кислотах, поэтому обнаружить ион Ca^{2+} действием $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ в присутствии сильной кислоты нельзя. А осадок AgCl не может быть получен в аммиачной среде, так как растворим в NH_4OH .

Кроме того, следует учитывать, что некоторые реакции требуют большой концентрации реагентов, поэтому в аналитике стоит учитывать чувствительность и порог обнаружения ионов. Порог чувствительности характеризуют количественно по минимальной концентрации вещества, определяемой с помощью данной реакции. В качественном анализе применяют только те реакции, обнаруживаемый минимум которых не превышает 50 мкг. Порог чувствительности не является постоянной характеристикой аналитической реакции и зависит от условий выполнения реакции, таких как кислотность среды, концентрация реагентов, температура, присутствие посторонних веществ и др. Часто для повышения чувствительности стараются повысить концентрацию вещества, упаривая раствор, экстрагируя вещества подходящим растворителем, соосаждая с реагентами-коллекторами, используя органические реактивы и физико-химические методы обнаружения.

Таким образом, несоблюдение этих условий может привести к неправильным результатам.

Дробный анализ - метод качественного химического анализа, позволяющий обнаруживать в растворе отдельные ионы без их предварительного последовательного разделения [2,3]. Дробный анализ основан на применении селективных и специфических реакций. Селективные реакции дают схожий наблюдаемый эффект с несколькими веществами или ионами. Например, оксалат аммония образует нерастворимые вещества белого цвета с катионами Ca^{2+} , Ba^{2+} и Sr^{2+} . В таких случаях следует обращать внимание на избирательность реакции, которая обычно тем выше, чем меньше количество одновременно определяемых типов ионов. Специфическая реакция позволяет обнаружить вещество или ион в присутствии других веществ. Примером специфической реакции может служить реакция йода с крахмалом или реакция Fe^{3+} с роданид-ионом с образованием кроваво-красного вещества $\text{Fe}(\text{SCN})_3$. Однако специфических реакций сравнительно немного.

В отличие от дробного анализа, систематический анализ построен на выполнении определенной последовательности аналитических реакций, при которой каждый ион обнаруживают последовательно и постепенно удаляют мешающие ионы.

1.2. Систематический анализ

В систематическом анализе зачастую применяют групповые реагенты, которые позволяют разделить сложную смесь веществ на несколько более простых групп веществ, с последующим определением катионов уже в меньшей подгруппе, что упрощает обнаружение. На этой основе создали аналитическую классификацию катионов и анионов, которая рассчитана на использование 3–4 общих (групповых) реактивов [2,3].

В настоящее время выделяют три основные классификации катионов: сульфидная, кислотнo-основная и аммиачно-фосфатная. Каждая из них учитывает свойства катионов, обусловленные их электронным строением и положением соответствующих элементов в Периодической системе Д. И. Менделеева. За исключением катионов I A группы – Li^+ , Na^+ , K^+ , а также близкого по величине катионного радиуса к катиону K^+ , иона аммония NH_4^+ , все группы катионов имеют групповые реактивы. Это связано с тем, что большинство солей щелочных металлов хорошо растворимы в воде и не образуют осадков.

Сульфидная классификация хорошо отработана и отличается большой степенью разделения и высокой чувствительностью используемых реакций.

Таблица 1. Сульфидная классификация катионов

Сульфиды, растворимые в воде		Сульфиды, не растворимые в воде или разлагающиеся в воде с образованием нерастворимых в воде гидроксидов			
Карбонаты, растворимые в воде	Карбонаты, нерастворимые в воде	Сульфиды, растворимые в разбавленных кислотах или разлагаются водой с образованием растворимых в кислотах гидроксидов	Сульфиды, нерастворимые в разбавленных кислотах		
1-я группа	2-я группа	3-я группа	4-я группа		5-я группа
Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+*}	Ca^{2+} , Cr^{2+} , Ba^{2+}	Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}	1-я подгруппа – хлориды, нерастворимые в воде:	2-я подгруппа – хлориды, растворимые в воде	Сульфиды, растворимые в Na_2S : Hg^{2+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+}
			Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} , Pb^{2+}	

Группового реагента нет	Групповой реагент $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Групповой реагент $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Групповой реагент H_2S в присутствии HCl (рН примерно 0,5–1). Реагент, осаждающий 1-ю подгруппу HCl		Групповой реагент Na_2S
Особенности: Карбонат магния, отнесенный к 1-й группе, растворяется только в присутствии солей аммония.			Хлориды и сульфиды нерастворимы в воде и разбавленных кислотах	Сульфиды нерастворимы в воде и не образуют тиосолей с $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$	Сульфиды растворимы в полисульфиде аммония с образованием тиоанионов

Следует отметить, что в сульфидной классификации сложно определить катион Mg^{2+} , обладающий близкими свойствами с Li^+ .

Недостатком метода является применение сероводорода, вследствие его ядовитости необходимы специальные помещения, обязательна вентиляция, использование индивидуальных средств защиты.

От этого недостатка свободны бессероводородные методы и, в частности, кислотно-основной метод (таблица 2), базирующийся на отношении катионов к серной и соляной кислотам, щелочам и раствору аммиака, а также на аммиачно-фосфатной классификации (таблица 3).

Катионы первой группы не имеют общего группового реактива, что отличает ее от других групп. Лишь с несколькими реактивами катионы первой группы образуют характерные окрашенные соединения (таблица 3). Следует отметить, что свойства катиона магния позволяют включать его как в первую, так и вторую группу, в которой чаще всего встречаются щелочноземельные катионы.

Таблица 2. Деление катионов на группы по кислотно-основной классификации

Группа	Катионы	Групповой реагент	Получаемое соединение	Групповая характеристика
I	Li^+ , K^+ , Na^+ , NH_4^+	Нет	–	Хлориды, сульфаты и гидроксиды, растворимые в воде
II	Ag^+ , Pb^{2+} ,	2 М HCl	Осадки AgCl , PbCl_2 ,	Хлориды, нерас-

	Hg_2^{2+}		Hg_2Cl_2	творимые в воде
III	Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}	1 М H_2SO_4	Осадки белого цвета: BaSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4	Сульфаты, нерастворимые или плохо растворимые в воде и кислотах
IV	Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+}	Избыток 4 М NaOH или KOH	Растворы $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$, AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-}	Гидроксиды, растворимые в избытке щелочей
V	Mg^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}	Избыток 25%-ного NH_4OH	Осадки $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$, $\text{Sb}(\text{OH})_5$	Гидроксиды, нерастворимые в избытке NH_4OH
VI	Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	Избыток 25%-ного NH_4OH	Растворы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Гидроксиды, растворимые в избытке раствора NH_4OH (большинство растворов голубого цвета)

Таблица 3. Деление катионов на группы по аммиачно-фосфатной классификации

Группа	Катионы	Групповой реагент	Получаемое соединение	Групповая характеристика	
I	K^+ , Na^+ , NH_4^+	Нет	Li_3PO_4 – белый осадок	Фосфаты растворимы в воде	
II	1 подгруппа: Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$	Li_3PO_4 , MgNH_4PO_4 , CaHPO_4 , MnNH_4PO_4 , FeHPO_4 , SrHPO_4 ,	Фосфаты нерастворимы в воде и NH_4OH .	Растворимы в CH_3COOH .
	2 подгруппа: Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Bi^{3+}		BaHPO_4 , AlPO_4 , CrPO_4 , FePO_4 , BiPO_4		нерастворимы в CH_3COOH , растворимы в HCl

III	$\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$	1 M NH_4OH	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}, \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}, \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}, \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}, \text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}, \text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	Фосфаты растворимы в NH_4OH
IV	$\text{As}(\text{III}, \text{V}), \text{Sb}(\text{III}, \text{V}), \text{Sn}(\text{II}, \text{IV})$	HNO_3	$\text{HSbO}_3, \text{H}_2\text{SnO}_3, \text{H}_3\text{AsO}_4$	Метаоловянная и метасурьмяная кислоты нерастворимы и адсорбируют мышьяковую кислоту H_3AsO_4
V	$\text{Ag}^+, \text{Hg}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	HCl	$\text{AgCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{PbCl}_2$	Хлориды нерастворимы в воде и разбавленных кислотах

Таблица 4. Реакции катионов $\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+, \text{Mg}^{2+}$

Реактивы	Катионы			
	K^+	Na^+	NH_4^+	Mg^{2+}
Кобальтинитрит натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	Желтый кристаллический осадок: $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	Нет осадка	Желтый кристаллический осадок: $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	Нет осадка
Цинкуранилацетат $\text{Zn}[(\text{UO}_2)_3 \times (\text{CH}_3\text{COO})_8]$ или Магнийуранилацетат $\text{Mg}[(\text{UO}_2)_3 \times (\text{CH}_3\text{COO})_8]$	Нет осадка	Зеленовато-желтый кристаллический осадок: $\text{NaZn}[(\text{UO}_2)_3 \times (\text{CH}_3\text{COO})_9]$	Нет осадка	Нет осадка
Дигидроантимонат калия KH_2SbO_4	Нет осадка	Белый кристаллический осадок: KH_2SbO_4	Белый аморфный осадок: H_8SbO_4	Белый кристаллический осадок: MgHSbO_4
гексагидроксотибиат-V калия -	Нет осадка	Белый кристаллический осадок	Белый аморфн. осадок	Белый кристаллический

$K[Sb(OH)_6]$		док $Na[Sb(OH)_6]$		осадок $Mg[Sb(OH)_6]$
Реактив Несслера (Дигидрат тетраиодомеркурата(II) калия) $K_2[HgI_4] \cdot 2H_2O$	Нет осадка	Нет осадка	Красно-бурый осадок $HgO \cdot Hg(NH_2)I$	Нет осадка
гидрофосфат натрия Na_2HPO_4	Нет осадка	Нет осадка	Нет осадка	$MgNH_4PO_4$ белый кристаллический
хромоген чер- ный, Эриохром чёрный Т	Синий рас- твор	Синий рас- твор	Синий раствор	Винно- красный раствор
Цвет пламени	Бледно- фиолетовое	Желтое	Не окрашивает	Применя- ется для белого пи- ротехни- ческого пламени

Для анионов не существует общепризнанной аналитической классификации. Чаще всего за основу классификации берут критерий растворимости солей бария и серебра или особенности их окислительно-восстановительного поведения в водных растворах. Тем не менее, разделение на группы ограничено и охватывает только часть известных анионов. В таблице 5 представлена классификация анионов, основанная на их окислительно-восстановительных свойствах.

Таблица 5. Классификация анионов, основанная на их окислительно-восстановительных свойствах

Номер группы	Анионы	Групповой реагент
1 Анионы-окислители	BrO_3^- , AsO_4^{3-} , NO_3^- , NO_2^-	KI в сернокислой среде
2		I_2

Анионы-восстановители	$S^{2-}, SO_3^{2-}, S_2O_3^{2-}, AsO_3^{3-}$	
	$S^{2-}, SO_3^{2-}, S_2O_3^{2-}, AsO_3^{3-}, NO_2^-, C_2O_4^{2-}, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NCS^-$	$KMnO_4$ в сернокислой среде
3 Индиферентные анионы	$SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, CH_3COO^-, B_4O_7^{2-} (BO_2^-)$	Нет

В таблице 6 приведена классификация анионов, основанная на растворимости солей бария и серебра.

Таблица 6. Классификация анионов, основанная на растворимости солей Ba^{2+} и Ag^+

Номер группы	Анионы	Групповой реагент	Результат
1	$SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, S_2O_3^{2-}, C_2O_4^{2-}, CO_3^{2-}, B_4O_7^{2-} (BO_2^-), PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, F^-$	$BaCl_2$ в нейтральной или слабо щелочной среде	Образует белый осадок: Белый осадок образуется с избытком хлорида бария BaS_2O_3 – белый осадок, B_4O_7 – белый осадок При действии нитрата осадка не образуется: SO_4^{2-}
	$SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, S_2O_3^{2-}, C_2O_4^{2-}, CO_3^{2-}, B_4O_7^{2-} (BO_2^-), PO_4^{3-}, SiO_3^{2-}$		Если осадка нет, то при действии $AgNO_3$ образуется осадок: SO_3^{2-} – белый осадок $S_2O_3^{2-}$ – белый осадок, постепенно чернеющий $C_2O_4^{2-}$ – бесцветный осадок CO_3^{2-} – светло-желтый $B_4O_7^{2-} (BO_2^-)$ – желтый осадок PO_4^{3-} – желтый осадок SiO_3^{2-} – желтый осадок

2	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , BrO ₃ ⁻ , CN ⁻ , NCS ⁻ , S ²⁻	AgNO ₃ в присутствии 2 М HNO ₃	Образует осадок: Cl ⁻ , CN ⁻ , SCN ⁻ – белый осадок, Br ⁻ , бледно-желтый BrO ₃ ⁻ , белый иногда блед- но-желтый I ⁻ – желтый S ²⁻ – черный
3	NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , CH ₃ COO ⁻	Нет	Нет осадка

Обычно систематический анализ смеси анионов с использованием любой классификации никогда не проводится. Групповой реагент применяют для доказательства присутствия или отсутствия в смеси анионов той или иной аналитической группы. После этого намечают и реализуют наиболее целесообразную схему анализа данного конкретного объекта.

Лабораторная работа №1. Качественное определение ионов, содержащихся в природной воде, дробным анализом

Природная вода практически всегда содержит ионы сульфата, карбоната, хлорида, железа кальция и магния. Обнаружение ионов, содержащихся в воде, производят с помощью характерных качественных реакций. Целью работы является изучение характерных реакций на указанные ионы и экспериментальное обнаружение их в растворах неизвестного состава.

Характерные реакции анионов SO₄²⁻, CO₃²⁻, Cl⁻

Реакция сульфат-ионов SO₄²⁻

Основной аналитической реакцией сульфат-ионов является осаждение их в виде сульфата бария нерастворимого в хлороводородной и азотной кислотах.

Проведите реакцию осаждения сульфата бария. Для этого к 1 см³ раствора сульфата натрия прибавьте несколько капель соли бария. Проверьте растворимость осадка в растворе азотной кислоты. Для этого прибавьте в пробирку несколько капель концентрированной азотной кислоты и перемешайте содержимое пробирки стеклянной палочкой.

Отметьте цвет образовавшегося осадка и действие на него азотной кислоты. Напишите уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

Реакция карбонат-ионов CO₃²⁻

Характерными на карбонат-ионы являются реакции с ионами щелочноземельных элементов, в результате которых образуются осадки малорастворимых в воде, но растворимых в кислотах (даже уксусной) и вытеснение сильными кислотами из растворов карбонатов углекислого газа. Выделение пузырьков углекислого газа при добавлении азотной кислоты к исследуемому раствору служит доказательством присутствия карбоната. Это реакция может быть использована для отделения карбоната от других ионов.

Проведите реакцию вытеснения углекислого газа из раствора карбоната натрия. Для этого налейте в пробирку 1 см³ раствора карбоната натрия. Подержите пробирку 10–15 минут в стакане с кипящей водой или слегка нагрейте пробирку в пламени газовой горелки (**Помните**, что перед нагревом пробирки на газовой горелке пробирку необходимо два-три раза провести над пламенем, предварительно прогревая). Добавьте в пробирку несколько капель концентрированной азотной кислоты и перемешайте содержимое стеклянной палочкой.

Убедитесь в полном удалении карбонат-ионов. Для этого отлейте примерно половину раствора в другую пробирку и нейтрализуйте раствор по индикаторной бумажке постепенным добавлением раствора гидроксида аммония или натрия (калия). Добавьте раствор соли бария. Отсутствие осадка будет свидетельствовать об отсутствии карбонат-ионов. Напишите уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

Реакция хлорид-ионов Cl⁻

Основной аналитической реакции хлорид-ионов является их взаимодействие с ионами серебра с образованием малорастворимого хлорида серебра, нерастворимого в кислотах и растворимого в растворах аммиака и растворах карбоната аммония. Проведите реакцию образования хлорида серебра. Для этого к 1 см³ раствора хлорида натрия добавьте несколько капель концентрированной азотной кислоты и несколько капель раствора соли серебра. Отметьте цвет осадка и напишите уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

Обнаружение анионов SO₄²⁻, CO₃²⁻, Cl⁻ в растворе неизвестного состава

1. Налейте в пробирку 3–4 см³ исследуемого раствора, осторожно нагрейте пробирку в пламени газовой горелки (не доводя до кипения) и поддерживайте пробирку 10 минут в стакане с кипящей водой. К горячему раствору добавьте несколько капель концентрированной азотной кислоты и перемешайте раствор стеклянной палочкой. Выделение пузырьков газа будет свидетельствовать о наличии карбонат-ионов.
2. Отлейте в отдельную пробирку 1 см³ раствора, из которого удален карбонат и добавьте в нее несколько капель раствора соли бария. Образование осадка будет свидетельствовать о наличии сульфат-ионов.
3. К 1 см³ оставшегося раствора после удаления карбонат-ионов добавьте несколько капель раствора соли серебра образование осадка будет свидетельствовать о наличии хлорид ионов.

На основании проделанных опытов сделайте вывод о содержании анионов в исследуемом растворе.

Характерные реакции ионов Fe²⁺, Fe³⁺, Ca²⁺, Mg²⁺

Реакция ионов Fe²⁺ и Fe³⁺

Известно несколько качественных реакций ионов Fe²⁺ и Fe³⁺.

Аналитические реакции катиона железа Fe²⁺

1) Реакции с гексацианоферратом(III) калия K₃[Fe(CN)₆].

Fe²⁺-ионы с K₃[Fe(CN)₆] образуют осадок синего цвета гексацианоферрата(III) железа(II), Fe₃[Fe(CN)₆]₂, так называемую «турнбулеву синь»: реакция

пригодна для обнаружения Fe^{2+} -ионов в сложной смеси катионов всех других групп.

Методика. 2–3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку, добавляют 2–3 капли раствора соляной кислоты и 1–2 капли гексацианоферрата(III) калия. В случае присутствия Fe^{2+} -ионов образуется осадок интенсивно синего цвета. Реакцию проводят при $\text{pH} \approx 3$.

2) Ионы Fe^{2+} можно также предварительно окислить пероксидом водорода в кислой среде до ионов Fe^{3+} , которые обнаруживают с помощью роданид-ионов.

Напишите уравнения реакции в молекулярном и ионном виде.

Аналитические реакции катиона железа Fe^{3+}

1) Fe^{3+} -ионы с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образуют осадок синего цвета гексацианоферрата(II) железа(III) – $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, так называемую «берлинскую лазурь», нерастворимую в сильной кислоте. Реакцию следует проводить при $\text{pH} < 3$. Проведению реакции мешают анионы, которые образуют с Fe^{3+} ионами комплексные соединения (фосфат-, оксалат-, фторид-, тартрат-ионы и др.).

Методика. 2–3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку, прибавляют 1–2 капли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. При наличии Fe^{3+} ионов образуется осадок «берлинской лазури» синего цвета. Реакция пригодна при обнаружении Fe^{3+} ионов в смеси катионов всех других аналитических групп.

2) Для обнаружения также используется окраска роданида железа (III) $\text{Fe}(\text{CNS})_3$. При большом избытке роданид-ионов образуется также окрашенные гексароданоферрат-ионы $[\text{Fe}(\text{CNS})_6]^{3-}$. Ионы Fe^{2+} не образуют окрашенных соединений с роданид-ионами. Реакцию следует проводить в кислой среде при $\text{pH} \approx 2$. Выполнению реакции мешают анионы, образующие с Fe^{3+} ионом более устойчивые комплексные или малорастворимые соединения. Реакции мешают также сильные окислители, окисляющие SCN^- -ионы, или сильные восстановители, восстанавливающие ионы Fe^{3+} .

Методика. Реакцию проводят в пробирке или капельным методом: а) в пробирку помещают 2–3 капли исследуемого раствора, прибавляют 1–2 капли соляной кислоты и 2–3 роданида калия или аммония; при наличии Fe^{3+} ионов происходит окрашивание раствора в красный цвет; б) 1 каплю исследуемого раствора помещают на фильтровальную бумагу, прибавляют 1 каплю роданида аммония; при наличии Fe^{3+} -ионов на фильтре образуется красное пятно.

Напишите уравнения реакции в молекулярном и ионном виде.

Реакция ионов Ca^{2+}

Ионы кальция образуют с раствором оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ осадок оксалата кальция, малорастворимого в минеральных кислотах и нерастворимого в уксусной кислоте. Реакция образования этого осадка используется для обнаружения ионов кальция.

Методика. К 1 cm^3 соли кальция добавьте несколько капель раствора оксалата аммония. Отметьте цвет осадка. Испытайте его отношение к хлороводородной и уксусной кислотам.

Напишите уравнения реакции в молекулярном и ионном виде.

Реакция ионов Mg^{2+}

Обнаружение ионов магния часто проводят с помощью реакции осаждения, малорастворимого в воде фосфата магния-аммония $MgNH_4PO_4$. Этот осадок растворим в кислотах с образованием дигидрофосфатов магния и аммония. При большом избытке кислоты равновесие смещается в направлении образования фосфорной кислоты.

Методика. Проведите осаждение фосфата магния-аммония. Для этого в пробирку, содержащую 1 см³ раствора соли магния, прилейте примерно по 0,5 см³ раствора NH_4Cl и Na_2HPO_4 (обязательно в указанной последовательности во избежание образования осадка гидроксида магния). Если при этом все же образуется осадок или наблюдается помутнение раствора, добавьте 1–2 капли разбавленной хлороводородной кислоты для получения прозрачного раствора. После этого по каплям добавляйте раствор аммиака, каждый раз встряхивая пробирку, до достижения слабощелочной реакции ($pH \approx 9$), определяемой по слабому запаху аммиака или с помощью индикаторной бумажки. Образование осадка может происходить не сразу. В этом случае для ускорения кристаллизации перемешивают раствор стеклянной палочкой или трут этой палочкой стенку пробирки.

Отметьте цвета осадка и напишите уравнение реакций в молекулярной и ионной формах.

Обнаружение катионов железа, магния и кальция в растворе неизвестного состава

1. Для обнаружения ионов железа налейте в пробирку несколько капель исследуемого раствора, добавьте 0,5–1 см³ 2 н раствора соляной кислоты, несколько капель пероксида водорода (~ 1 %) и затем несколько капель роданида аммония (калия).
2. Обнаружение ионов кальция проведите в 1 см³ исследуемого раствора так, как описано выше. Если в растворе будут открыты ионы кальция, то обнаружение ионов магния производить не следует, так как реактив Na_2HPO_4 дает осадок также с ионами кальция.
3. Если в растворе отсутствуют ионы кальция, то в 1 см³ исследуемого раствора производится обнаружение ионов магния так, как описано выше.

На основании проделанных опытов сделайте вывод о содержании катионов в исследуемом растворе.

В отчете по лабораторной работе напишите молекулярные и ионные формы всех химических реакций, с помощью которых производится обнаружение анионов и катионов, и свои наблюдения. Опишите также ход проведения исследований при анализе растворов неизвестного состава и результаты этих исследований.

Лабораторная работа № 2. Качественные реакции щелочных и щелочноземельных металлов по окраске пламени

Качественные реакции на катионы щелочных и щелочноземельных ме-

таллов можно провести внесением небольшого количества сухих солей в пламя горелки. Тот или иной катион окрашивает пламя в определенный цвет (Таблица 1).

Методика. Платиновую или нихромовую проволоку предварительно очистить погружением ее в концентрированную соляную кислоту HCl. Затем поместить в пламя горелки, если пламя окрасится, опять очистить проволоку кислотой – пока пламя горелки не перестанет окрашиваться. Очищенную проволоку погрузить в исследуемый образец и затем ввести ее в бесцветное пламя горелки. По цвету пламени определить, соединения какого металла представлены в исследуемом образце.

Таблица 7. Качественное определение катионов некоторых металлов по окрашиванию пламени горелки

Катион	Характерные признаки
Li ⁺	Красно-малиновое окрашивание
Na ⁺	Желтое окрашивание
K ⁺	Фиолетовое окрашивание
Ca ²⁺	Кирпично-красное окрашивание
Ba ²⁺	Желто-зеленое окрашивание

В отчете по лабораторной работе зафиксируйте свои наблюдения.

Лабораторная работа № 3. Проведение анализа смеси катионов аммиачно-фосфатным методом

Перед проведением систематического анализа внимательно ознакомьтесь с таблицами 1-4, 8.

Методика. Разделите полученную смесь катионов (раствор) на несколько пробирок. Отберите одну пробирку, в которую добавьте 1 см³ анализируемой смеси, и тщательно изучите на вид. Если раствор окрашенный, то проведите специфическую реакцию на подозреваемый катион, если раствор бесцветный, то проведите специфические реакции на анионы I группы, как показано в таблице 4 и в описанных выше рекомендациях.

Проведите анализ смеси по схеме, описанной в таблице 8.

На основании проделанных опытов сделайте вывод о содержании катионов в исследуемом растворе.

В отчете по лабораторной работе напишите молекулярные и ионные формы всех химических реакций, с помощью которых производится обнаружение анионов и катионов, и свои наблюдения. Опишите также ход проведения исследований при анализе растворов неизвестного состава и результаты этих исследований.

Таблица 8. Схема анализа смеси катионов аммиачно-фосфатным методом

Объект исследования	Операция, реагент	Образующиеся соединения		Примечание
		Осадок	Раствор	
Исходная проба	+ до ≈ 1 М HCl	Осадок 1: Хлориды V группы	Р-р 1: Катионы IV—I групп, (РЬ ²⁺)	Осадок 1 анализируют, как в сероводородной схеме (таблица 1)
Раствор 1	+ Конц. HNO ₃	Осадок 2: HSbO ₃ , (H ₂ SnO ₃) _x , (H ₃ AsO ₄) _y , (H ₃ PO ₄) _z	Р-р 2: Катионы I—III групп, (РЬ ²⁺)	Р-р 1 выпаривают с HNO ₃ досуха на водяной бане. При отсутствии олова добавляют SnCl ₄ и 0,5 н. Na ₂ HPO ₄ . Сухой остаток р-ют в 2 н. HNO ₃
Осадок 2: HSbO ₃ , (H ₂ SnO ₃) _x , (H ₃ AsO ₄) _y , (H ₃ PO ₄) _z	+ HCl, нагрев.	Нет осадка	Р-р 3: SnCl ₆ ²⁻ , SbCl ₆ ⁻ , H ₂ AsO ₄ ⁻ ; H ₂ PO ₄ ⁻	
Раствор 3	+1 М Na ₂ CO ₃	Осадок 3: SbO(OH) ₃ , Sn(OH) ₄	В растворе: AsO ₄ ³⁻	В растворе проверяют присутствие AsO ₄ ³⁻ Осадок 3 после р-ния в 2 М HCl анализируют, как в сероводородной схеме (таблица 1)

Часть 2. Количественный анализ. Метод титриметрии

Метод титриметрии был открыт в 1827 году Жозефом-Луи Гей-Люссаком. Метод основан на измерении объема раствора реактива точно известной концентрации, расходуемого для реакции с определяемым компонентом. Изначально метод назывался волюмометрией (измерение объемов).

Титрование – процесс прибавления стандартного раствора (т. е. раствора точно известной концентрации) реагента (называемого титрантом) к анализируемому раствору до того момента, когда определяемое вещество и титрант не взаимодействуют в эквивалентных количествах [4-10].

Лабораторная работа №4. Комплексометрическое титрование. Определение жесткости воды

Комплексометрическое титрование основано на реакциях образования комплексов ионов металлов с аминополикарбоновыми кислотами (комплексонами). В качестве титранта наиболее часто используют динатриевую соль этилендиамина тетрауксусной кислоты ($\text{Na}_2\text{ЭДТА}$, трилон Б) [10-12].

Образование комплексного соединения с катионом происходит путем замещения металлом атомов водорода карбоксильных групп и одновременного взаимодействия катиона с атомами азота аминогрупп (за счет координационной связи). Образующиеся комплексные соединения очень прочны. В результате реакции взаимодействия молекулы ЭДТА с катионом металла образуется комплекс с соотношением компонентов 1 : 1, независимо от заряда катиона.

Большое значение имеет комплексометрическое определение содержания кальция и магния в воде, позволяющее судить об общей жесткости.

В случае отсутствия стандарт-титров растворов ЭДТА перед проведением титрования проводят стандартизацию по первичным стандартам [11].

Стандартизация раствора ЭДТА по цинку методом пипетирования

Методика

1. Приготовление 100 см³ раствора хлорида цинка с определенной концентрацией.

Взвешивают на аналитических весах небольшую гранулу цинка (массой около 0,3–0,4 г), помещают ее в мерную колбу вместимостью 100 см³ и растворяют в 10 см³ раствора хлороводородной кислоты (1 : 1). После полного растворения гранулы раствор разбавляют до метки дистиллированной водой. Рассчитывают молярную концентрацию эквивалента раствора хлорида цинка (подготовить пример расчета для допуска к лабораторной работе).

2. Стандартизация раствора ЭДТА методом пипетирования.

Непосредственно перед проведением титрования дважды ополаскивают

бюретку небольшим количеством стандартного раствора реагента (титранта); этим раствором должна быть промыта вся внутренняя поверхность, чтобы при последующем заполнении бюретки раствором он не менял своей концентрации за счет разбавления водой, смачивающей стенки бюретки. Бюретку заполняют раствором титранта до метки.

В коническую колбу для титрования вместимостью 100 см³ помещают 10 см³ приготовленного раствора хлорида цинка, нейтрализуют раствором аммиака (1:1) по индикаторной бумаге «Конго» (для допуска необходимо знать интервал рН перехода цвета индикатора и окраску), разбавляют водой до 50 см³, добавляют 10 см³ аммиачного буферного раствора (рН 9–10), 0.03–0.04 г сухой индикаторной смеси «эриохром черный Т» и титруют раствором ЭДТА до перехода окраски раствора из винно-красной в сине-зеленую (в точке эквивалентности раствор фиолетовый) (рис. 1). Фиксируют объем титранта, пошедший на титрование, которое повторяют не менее трех раз, разница между объемами титранта не должна превышать 0,1 см³.

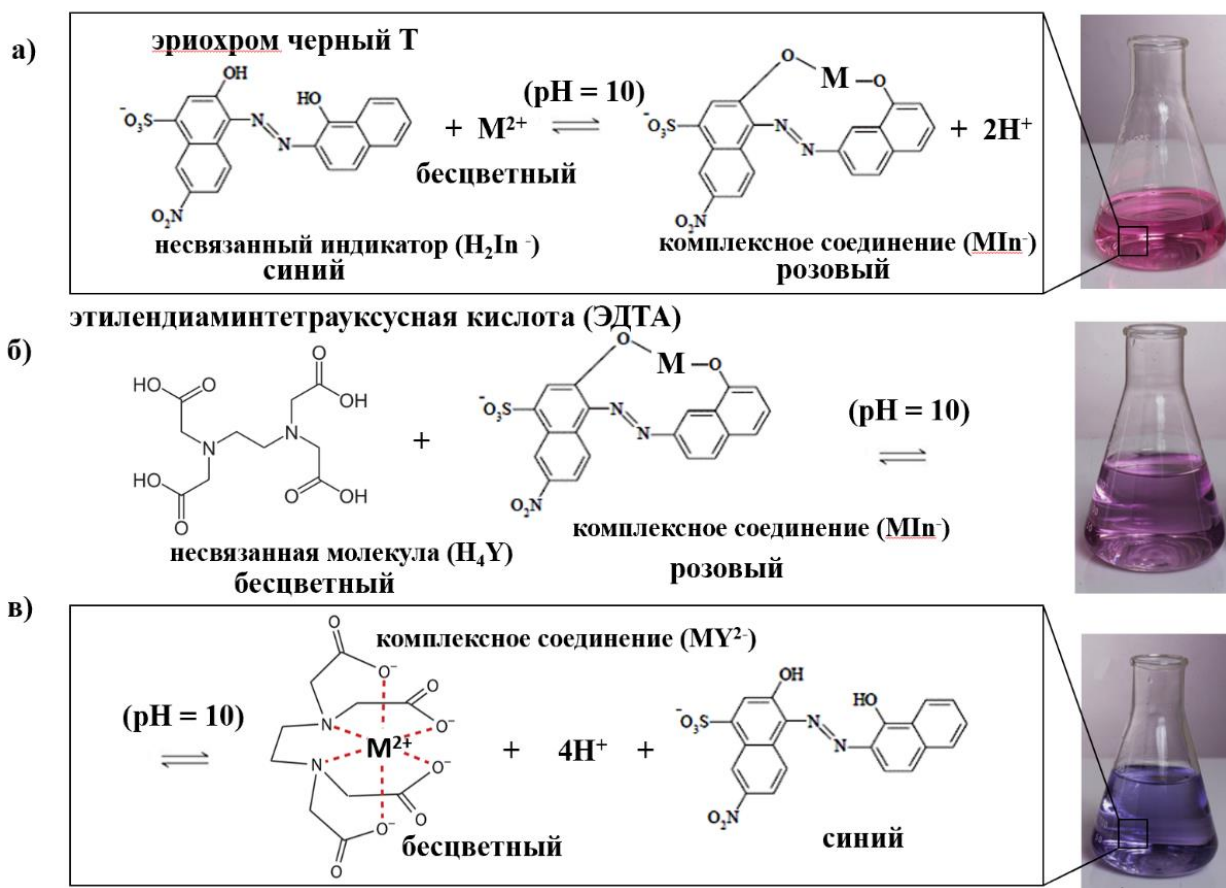


Рисунок 1 а) Схема реакции между катионом металла M^+ и эриохромом черным Т в водном растворе при $pH=10$; **б-в)** схема реакции между MIn^- и этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) в водном растворе при $pH=10$.

Вычисления

По результатам титрования рассчитывают концентрацию раствора ЭДТА по закону эквивалентов (для допуска подготовить формулу для расчета).

Титрование ионов кальция раствором ЭДТА

Перед проведением титрования проверьте наличие аммиачного буфера и индикатора эриохрома черного Т. В случае их отсутствия реагенты надо приготовить по следующим методикам.

Методика

Приготовление аммиачного буфера

20 г хлористого аммония (х.ч.) взвешивают на технических весах, переносят навеску в колбу, добавляют 100 см³ концентрированного раствора аммиака (х.ч., 25 %) и разбавляют до 1 л дистиллированной водой, закрывают пробкой, перемешивают.

Приготовление твердого эриохрома черного Т

0,03 г эриохрома черного Т взвешивают на аналитических весах и переносят в агатовую ступку. На технических весах взвешивают 3 г хлорида натрия (х.ч.), переносят навеску в агатовую ступку и начинают медленно перемалывать оба порошка до тех пор, пока не исчезнут кристаллики (ход пестика станет гладким и перестанет царапать дно ступки), а полученная смесь станет однородного розово-фиолетового оттенка. Если в смеси видны включения фиолетовых кристалликов, то измельчение и перемешивание следует повторить.

После приготовления реагентов приступают к титрованию.

Приготовление аналитического раствора CaCl₂

Отобрать 1 см³ концентрированного рабочего раствора хлорида кальция неизвестной концентрации и количественно перенести в мерную колбу на 100 см³ и довести до метки дистиллированной водой.

Титрование ионов кальция

Титрование аналитического р-ра CaCl₂ проводят на точной бюретке. Для титрования в плоскодонную коническую колбу наливают 45 см³ дистиллированной воды, добавляют 2,5 см³ аммиачного буфера и добавляют 0,03 г эриохрома черного Т. Если раствор синий, то приступают к титрованию. Если раствор розовый или сиреневый, то добавляют несколько капель раствора ЭДТА из бюретки до синей окраски. Затем доводят уровень раствора ЭДТА в бюретке до первоначальной отметки.

В эту колбу (с дистиллированной водой и буфером) добавляют 10 см³ аналитического раствора хлорида кальция и титруют. Титрование повторяют 3 раза. В случае, если сходимость результатов разная (относительная погрешность больше 5 %), титрование стоит повторить. По результатам титрования строят таблицу (Пример: Таблица 9).

Вычисления

При расчете концентрации рабочего раствора необходимо учитывать разбавление (напишите формулу расчета). По результатам титрования рассчитывают концентрацию рабочего раствора.

Таблица 9. Результаты титрования основного раствора CaCl_2

№ пробы	V (аналит. р-ра CaCl_2), cm^3	V (ЭДТА, пошедшего на титрова- ние 10 cm^3 аналит. р-ра CaCl_2), cm^3	$C_M (\text{CaCl}_2)$, моль/ dm^3
1	10	14,04	Промакх (не учитывается)
2	10	13,86	0,0136
3	10	13,89	0,0136
4	10	13,88	0,0136

Комплексометрическое определение общей жесткости минеральной воды

Методика

1. В колбу для титрования вместимостью 100 cm^3 с помощью мерного цилиндра переносят 50 cm^3 минеральной воды, добавляют 5 cm^3 аммиачного буферного раствора с рН 9,6–10 и далее на кончике шпателя вносят несколько крупинок смеси индикатора. Содержимое колбы тщательно перемешивают до полного растворения индикатора, раствор приобретает винно-красную окраску.

2. Заполняют бюретку стандартизованным раствором ЭДТА и титруют им исследуемый раствор до резкого изменения окраски от винно-красной к синей от одной избыточной капли титранта. Титрование повторяют три раза, допустимый разброс в параллельных титрованиях $\pm 0,1 \text{ cm}^3$.

Вычисления

Находят среднее значение V_T и рассчитывают общую жесткость воды по уравнению для $J_{\text{общая}}$.

Вопросы и задачи для самостоятельного решения

1. Поясните, почему комплексометрическое титрование ведут в присутствии аммонийной буферной смеси?
2. Какую массу ЭДТА требуется взять для приготовления 250 cm^3 его раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/ dm^3 , если число эквивалента равно 2?
3. На титрование 25 cm^3 раствора с молярной концентрацией эквивалента MgCl_2 0,1 моль/ dm^3 израсходовано 24,9 cm^3 раствора ЭДТА. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента ЭДТА.
4. При титровании 20 cm^3 раствора Mg^{2+} в присутствии индикатора эриохрома черного Т было израсходовано 10,15 cm^3 раствора ЭДТА с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/ dm^3 . Сколько миллиграммов Mg^{2+} содержится в 100 cm^3 этого раствора?

5. Рассчитайте молярную концентрацию и массу магния в виде ионов Mg^{2+} в воде, если при титровании 100 см^3 воды раствором ЭДТА при $pH=10$ в присутствии эриохрома черного Т израсходовано $19,2\text{ см}^3$ раствора ЭДТА с молярной концентрацией эквивалента $0,015\text{ моль/дм}^3$.

Решение задач приложить к отчету.

Лабораторная работа № 5. Окислительно-восстановительное титрование

В основе окислительно-восстановительного титрования лежат реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов элементов в молекулах одного и того же или различных веществ – окислительно-восстановительные реакции (ОВР) [13]. Различают четыре типа ОВР:

- внутримолекулярные: $2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$;
- межмолекулярные: $2CuSO_4 + 4KI \rightarrow Cu_2I_2 + I_2 + 2K_2SO_4$;
- диспропорционирования: $Cl_2 + 2KOH \rightarrow KCl + KClO + H_2O$;
- обратные реакция диспропорционирования: $NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$.

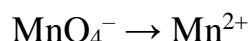
При составлении ОВР ставится задача: записать продукты ОВР, подобрать коэффициенты в уравнении ОВР, указать окислитель и восстановитель, показать, возможно ли протекание реакции в указанном направлении при данных условиях.

Если все участники реакции обозначены, остается лишь подобрать коэффициенты в уравнении реакции. Подбор коэффициентов основан на положении электронного баланса: суммарное число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно числу электронов, принимаемых окислителем.

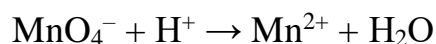
Любую полуреакцию можно записать как полуреакцию окисления, либо как полуреакцию восстановления. При количественном описании ОВР используются только полуреакции восстановления. Полуреакции восстановления разных элементов в разных средах приведены в справочных таблицах восстановительных потенциалов и могут быть использованы как для составления ОВР, так и для определения направления протекания ОВР в данной среде [14,15].

Полуреакция восстановления включает окисленную и восстановленную формы только одного элемента в виде частиц, реально существующих в растворе в заданной среде, и электроны, участвующие в процессе восстановления.

1. Схема перехода перманганат-иона в кислой среде:

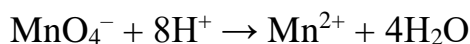


2. Атомы кислорода не участвуют в процессе восстановления, сохраняют свою CO , значит, из состава перманганат-иона должны перейти в состав нового соединения, в кислой среде – это молекулы воды, которые образуются при участии необходимых для этого протонов H^+ , присутствующих в избытке в кислой среде:

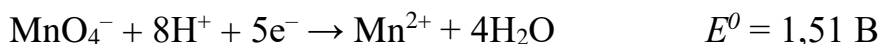


3. Уравниваем число атомов каждого элемента в левой и правой частях

полуреакции. Чтобы связать 4 атома кислорода в молекулы воды, требуется 8 ионов H^+ :



4. Находим число электронов, участвующих в переходе. Для этого подсчитываем суммарный заряд частиц в правой части ($+2 + 0 = +2$) и в левой частях схемы ($-1 + 8 = +7$). Составляем уравнение: $+7 + xe = +2$, находим $x = -5$, т. е. в процессе восстановления перманганат-иона до катиона марганца в кислой среде участвуют 5 электронов. Записываем в окончательном виде полуреакцию восстановления:

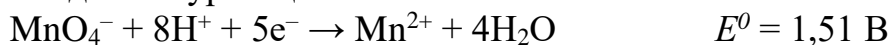


5. Составляем полуреакцию окисления пероксида водорода в кислой среде. Окисленной формой перехода $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+$ является O_2 , восстановленной – H_2O_2 ; ионы водорода не меняют свою СО, следовательно, выделяются в раствор.

Процесс окисления – процесс отдачи электронов восстановителем. Находим число отданных электронов на основании условия электронейтральности:

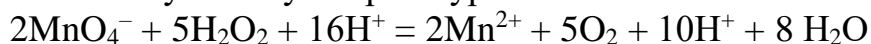
$$0 - xe = +2, x = -2.$$

В итоге мы получили две полуреакции:

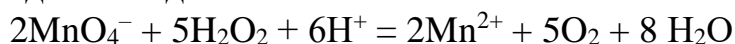


6. Составляем электронный баланс, умножая полуреакцию восстановления на 2, полуреакцию окисления на 5.

7. Складываем две полуреакции с учетом найденных дополнительных множителей 2 и 5 и получаем суммарное уравнение ОВР в ионном виде:



После приведения подобных членов:



8. Записываем уравнение ОВР в молекулярном виде с учетом найденных коэффициентов.

Количественные характеристики ОВР. Восстановительные потенциалы

Если проводить ОВР в таких условиях, когда полуреакции окисления и восстановления (система восстановителя и система окислителя) пространственно разделены, между системами возникает разность потенциалов ΔE , которая характеризует ОВР и не зависит от значений коэффициентов в уравнении данной реакции.

1. Величина ΔE характеризует полуреакцию восстановления окислителя и поэтому называется «восстановительный потенциал».

2. Величина ΔE для полуреакции восстановления окислителя определяется в стандартных условиях по отношению к стандартному водородному электроду, потенциал которого принят равным нулю. Условия стандартизации:

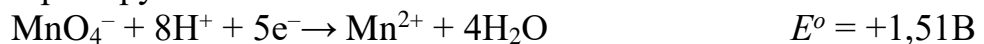
– молярная концентрация каждой из растворенных частиц – молекулы или иона – 1 моль/ дм³;

- парциальное давление каждого газа над раствором 101 кПа (или 1 атм);
- температура 25°C (298 К).

Значения E° для полуреакций восстановления окислителей приводятся в справочных таблицах восстановительных потенциалов. Пользуясь справочными значениями восстановительных потенциалов, можно определить ΔE° для данной реакции и показать возможность ее самопроизвольного протекания в данной среде в указанном направлении. Вычисление ΔE° данной ОВР проводится следующим образом: из значения E° полуреакции, содержащей выбранный окислитель, вычитают значение E° полуреакции, содержащей выбранный восстановитель.

Делают общий вывод: в стандартном растворе, составленном из веществ, участвующих в двух полуреакциях восстановления, одна из окислительно-восстановительных реакций – либо прямая, либо обратная – это та реакция, для которой $\Delta E^\circ > 0$, обязательно должна протекать самопроизвольно.

Обратимся к примеру:

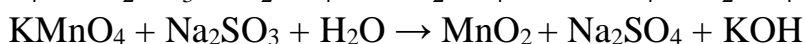


$$\Delta E^\circ = E_{\text{окислителя}} - E_{\text{восстановителя}} = (1,51 - 0,68)\text{В} = 0,83\text{В} \quad \Delta E^\circ > 0$$

– реакция протекает самопроизвольно в указанном направлении.

Окислительные свойства перманганата калия в кислой, нейтральной и щелочной средах

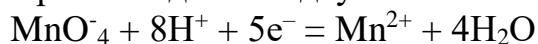
В три отдельные пробирки добавьте 3–5 капли раствора KMnO_4 , затем в первую – 3–6 капель раствора серной кислоты, во вторую такой же объем воды, в третью – концентрированный раствор щелочи (NaOH). Затем в каждую из пробирок добавьте по 3 капли раствора сульфита натрия (Na_2SO_3).



С использованием справочной таблицы стандартных восстановительных потенциалов соответствующих сопряженных окислительно-восстановительных пар запишите полуреакции в электронно-ионном виде, расставьте коэффициенты в уравнениях реакции, укажите эквивалент окислителя, эквивалент восстановителя. Запишите закон эквивалентов. Подтвердите возможность протекания реакции в указанном направлении на основании разности стандартных восстановительных потенциалов полуреакций окислителя и восстановителя.

Методы окисления – восстановления в объемном анализе. Титрование перманганатом (перманганатометрия)

Перманганат-ион MnO_4^- в сильноокислых растворах окисляет многие вещества, восстанавливаясь при этом до иона двухвалентного марганца:



В связи с высоким значением восстановительного потенциала ($\varphi^0 = +1,551\text{В}$) его можно применять для титрования почти всех веществ, способных окисляться.

Основным условием титрования перманганатом является высокая кислотность среды; количество кислоты, необходимое для определения, нельзя рассчитывать по уравнению реакции. Необходимо, чтобы раствор был приблизительно концентрации 1 моль экв/ дм³ по кислоте, иначе в конце титрования вследствие расхода кислоты на реакцию концентрация водородных ионов сильно уменьшается, что приводит к понижению потенциала, а также к протеканию побочного процесса выделения осадка MnO₂.

Чаще всего для подкисления применяют серную кислоту. Соляная кислота менее пригодна для этой цели, так как при этом возможно окисление ионов хлора перманганатом или различными промежуточными оксидами.

Азотная кислота сама является сильным окислителем и может вызвать побочные процессы.

При титровании перманганатом обычно не применяют индикатор, так как собственная окраска раствора реагента достаточно интенсивна. Точку конца титрования устанавливают по появлению окраски при добавлении одной избыточной капли титранта к аликвоте исследуемого раствора.

Внимание! Объем окрашенных жидкостей, ушедших на титрование, определяют по верхнему мениску.

Особенности реактива

Марганцовокислый калий не обладает абсолютно свойствами исходного вещества, соль часто содержит незначительные количества различных примесей, главной из которых является MnO₂. Концентрация растворов KMnO₄ некоторое время после приготовления медленно изменяется по ряду причин. Вследствие этого раствор KMnO₄ точно заданной концентрации не готовят непосредственно по точной навеске вещества. Нормальную концентрацию устанавливают по какому-либо другому веществу – вторичному стандарту (например, оксалату калия) [11].

Хранят растворы KMnO₄ в темной стеклянной посуде, защищенной от попадания пыли.

Стандартизация раствора перманганата калия по оксалату калия

Методика

1. Перед титрованием чистую бюретку два раза промывают раствором перманганата, затем заполняют раствором титранта KMnO₄, устраняют из носика пузырьки воздуха, доводят до нулевой отметки.

2. Отбирают пипеткой в колбу для титрования 10 см³ приготовленного стандартного раствора щавелевой кислоты, прибавляют 10 см³ H₂SO₄ (разб. 1:4) и нагревают до 60–70°C (не кипятят, чтобы не допустить разложения щавелевой кислоты).

3. Далее к горячему раствору щавелевой кислоты по каплям прибавляют из бюретки раствор KMnO₄. Каждую следующую каплю прибавляют только после того, как исчезнет окраска от предыдущей капли. Титрование проводят медленно до появления исчезающей бледно-розовой окраски от первой избы-

точной капли титранта. Точное титрование проводят не менее трех раз и из сходящихся результатов берут среднее значение. Концентрацию раствора перманганата находят по формуле, описывающей закон эквивалентов.

Составьте уравнение реакции в молекулярном виде, запишите уравнения соответствующих полуреакций в электронно-ионном виде, расставьте коэффициенты методом электронного баланса. Запишите закон эквивалентов.

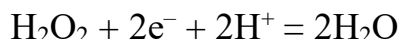
Перманганатометрическое определение пероксида водорода

Пероксид водорода (перекись водорода) – фармацевтический препарат массового потребления, проявляющий антисептические и кровоостанавливающие свойства. Однако если препарат хранить в не защищенном от света месте, то содержание пероксида водорода уменьшится вследствие частичного разложения с выделением кислорода.

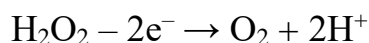


Пероксид водорода H_2O_2 обладает одновременно свойствами окислителя и восстановителя, так как степень окисления атома кислорода в H_2O_2 является промежуточной между степенью его окисления в H_2O и O_2 .

Когда H_2O_2 является окислителем, то его восстановление характеризуется полуреакцией:

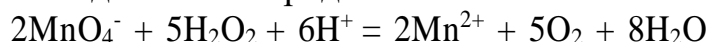


Действуя в качестве восстановителя, H_2O_2 окисляется с выделением кислорода:



Перманганатометрия – удобный способ для определения количественного содержания пероксида водорода в препарате.

Перманганатометрическое определение пероксида водорода состоит в окислении его до свободного кислорода:



или в молекулярной форме:



В точке эквивалентности

$$n \left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4 \right) = n \left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_2 \right)$$

Методика

1. Получите задачу на троих студентов у преподавателя (раствор пероксида водорода 5 см^3). В мерной колбе вместимостью 100 см^3 разбавьте водой до метки на мерной колбе, тщательно перемешайте. Запишите в тетрадь объем мерной колбы ($V_{\text{м.к.}}$). Плотность раствора считайте равной 1 г/см^3 .

2. Заполните бюретку стандартизованным раствором перманганата калия. Занесите в таблицу молярную концентрацию эквивалента стандартного раствора $C \left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4 \right)$ моль/ дм^3 .

3. Отберите предварительно промытой исследуемым раствором пи-

петкой аликвотную часть анализируемого раствора пероксида водорода в тщательно промытую дистиллированной водой коническую колбу для титрования, сюда же прилейте мерным цилиндром приблизительно 10 см³ раствора H₂SO₄, разбавленного в соотношении H₂SO₄ : H₂O – 1 : 4 .

4. Титруйте содержимое колбы стандартным раствором KMnO₄ до появления устойчивого розового окрашивания от одной избыточной капли добавленного стандартного раствора перманганата калия. Повторите титрование три раза.

Примечание. Первые капли раствора KMnO₄ обесцвечиваются очень медленно, при интенсивном перемешивании, а затем по мере увеличения концентрации Mn²⁺ (катализатор) реакция идет значительно быстрее.

Вычисления

Полученные результаты заносят в таблицу 10.

Таблица 10. Перманганатометрическое определение пероксида водорода (в растворе) ($V_{м.к.} = 100 \text{ см}^3$, $V_{ал} = 10,0 \text{ см}^3$; $C(\frac{1}{5} \text{ KMnO}_4) = \dots \text{ моль/ дм}^3$; $V(\text{H}_2\text{SO}_4) - (1 : 4) = 10 \text{ см}^3$).

$V_{ал}, \text{ см}^3$	$V_{бюр}, \text{ см}^3$	Разбавленный раствор H ₂ O ₂ (задача)				$\omega(\text{H}_2\text{O}_2), \%$ в задаче
		$C(\frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}_2)$ моль/ дм ³	$C(\text{H}_2\text{O}_2)$ моль/ дм ³	$C_M(\text{H}_2\text{O}_2),$ г/дм ³	T [титр] (H ₂ O ₂) г/см ³	
10,0
10,0
10,0
Среднее

Лабораторная работа №6. Кислотно-основное титрование с использованием автоматического титратора. Потенциометрическое титрование

В титриметрических методах в качестве аналитического сигнала принимается любая величина, зависящая от количества добавляемого титранта. В кислотно-основном титровании это pH раствора, который изменяется в системе с добавлением каждой капли титранта. Метод кислотно-основного титрования основан на теории Бренстеда-Лоури, согласно которой кислота – донор протонов, а основание – акцептор протонов, при этом каждой кислоте соответствует сопряженное с ней основание [4-10, 13]:



Точку эквивалентности можно определить с помощью кислотно-основного индикатора (по изменению окраски раствора органического красителя вследствие протонирования или депротонирования, соответственно):



Другим способом определения точки эквивалентности является потенциометрический метод (по резкому скачку потенциала, связанному с величиной рН уравнением Нернста и измеряемому с помощью специальных электродов, чувствительных к концентрации протонов). При этом преимуществом потенциометрии, в отличие от «индикаторного» метода является возможность отслеживать изменение рН на протяжении всего титрования, т.е. до точки эквивалентности и после.

В потенциометрическом анализе используется двухэлектродная электрохимическая ячейка, включающая индикаторный электрод и электрод сравнения, потенциал которого практически не меняется в ходе анализа (рис. 2).

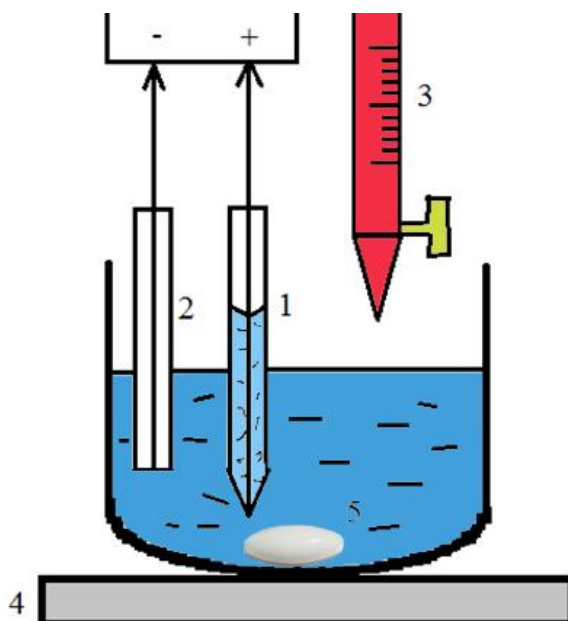


Рисунок 2 – Общий вид установки для потенциометрического титрования: 1 – индикаторный электрод; 2 – электрод сравнения; 3 – бюретка; 4 – магнитная мешалка; 5 – якорь магнитной мешалки

Потенциал индикаторного электрода описывается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg a_{\text{H}^+},$$

где E^0 – стандартный потенциал, обусловленный природой электрода и электрохимической реакции, В; a_{H^+} – активность ионов водорода, моль/дм³; n – число электронов, участвующих в электрохимической реакции; T – абсолютная температура, К; $R = 8,314$ Дж моль⁻¹ К⁻¹ – универсальная газовая постоянная; $F = 96\,485$ Кл моль⁻¹ – постоянная Фарадея. Активность связана с концентрацией

C через коэффициент активности γ : $\alpha = \gamma C$. При концентрациях менее $0,001$ моль/ дм^3 γ стремится к единице, и активность становится тождественной концентрации [14, 15].

С учетом того, что кислотность среды является функцией активности протонов,

$$pH = -\lg a_{H^+},$$

а при 25°C предлогарифмический коэффициент принимает значение $0,059$ В, то уравнение Нернста приобретает вид:

$$E = E^0 - 0,059pH$$

На рис. 3 представлена типичная кривая титрования сильной кислоты сильным основанием. Вблизи точки эквивалентности, когда в результате реакции нейтрализации концентрация кислоты уменьшается по сравнению с первоначальной в десятки раз, каждая следующая порция титранта приводит к резкому изменению потенциала индикаторного электрода. Именно по этому скачку определяют конечную точку при потенциометрическом титровании.

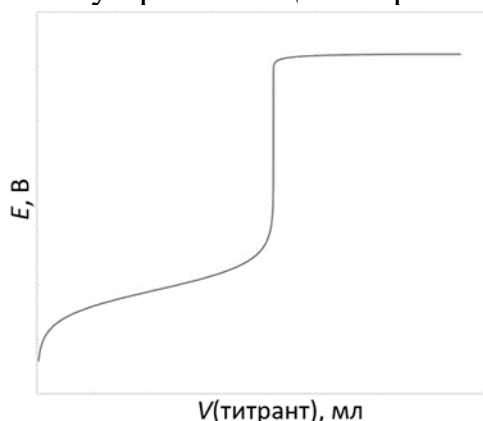


Рисунок 3 – Типичная кривая потенциометрического титрования кислоты раствором щелочи

Преимущества потенциометрического титрования. Потенциометрический метод используется не только для кислотно-основного титрования. В настоящее время промышленностью выпускаются индикаторные электроды практически для всех видов титрования:

- кислотно-основного;
- окислительно-восстановительного (Red-Ox);
- осадительного;
- комплексонометрического.

Они работают при различных условиях измерения, охватывающих водные и неводные растворы, биологические и агрессивные среды, повышенные температуру и давление. Помимо универсальности, потенциометрическое титрование обладает целым рядом других преимуществ.

Во-первых, высокая точность (до $0,1\%$ при рутинных определениях) в сочетании с хорошей селективностью и экспрессностью, в том числе для разбавленных растворов.

Во-вторых, возможен анализ мутных и окрашенных растворов, где затруднено использование цветных индикаторов, а также реакций, для которых нельзя подобрать индикатор с выраженным цветовым переходом в точке эквивалентности.

Во-третьих, существенно меньшая стоимость оборудования и сервисного обслуживания по сравнению с такими признанными аналитическими методами, как спектроскопия, хроматография или капиллярный электрофорез. Потенциометрические титраторы последних поколений отличаются небольшими габаритами, высокой степенью интеграции рабочих компонентов и надежностью.

Автоматическое потенциометрическое титрование

Простая форма аналитического сигнала открывает поистине безграничные возможности для автоматизации процесса измерения, что положительно влияет на точность и воспроизводимость результатов по сравнению с ручным титрованием с цветными индикаторами. Автоматический титратор с правильно составленной программой устраняет влияние человеческой ошибки даже при анализе сложных систем с различными мешающими факторами.

Автоматический потенциометрический титратор АТП-02 (рис. 4) предназначен для проведения потенциометрического титрования в водных растворах и в ряде неводных растворителей. Титратор АТП-02 работает под управлением персонального компьютера с помощью программного обеспечения “Titrate” в среде WindowsXP. Механическая часть титратора производится немецкой компанией SCHOTT, управляющая электроника и программное обеспечение – российской компанией АКВИЛОН. Общий вид титратора представлен на рисунке 4а.

Титратор состоит из блока титрования (1), бюретки (2), жидкостного тракта (3), комбинированного электрода для рН-метрии (стеклянный/хлорсеребряный) - ЭСЛК -01.7, (4), термометра сопротивления (5), магнитной мешалки (6), якоря магнитной мешалки (7) и штатива (8). Электрод, термометр и носик жидкостного тракта (9) погружены в стакан с пробой (10). Титрант находится в бутылки (11).

С инструкцией использования автоматический потенциометрический титратор АТП-02 необходимо ознакомиться перед выполнением лабораторной работы [16]. **Ссылка на инструкцию:** <https://www.akvilon.ru/product/titrator-avtomaticheskij-atp-02>.

Минимальная порция титранта, которая может быть добавлена в раствор, составляет 0,02 см³. Точность отсчета объема титранта при титровании составляет 0,001 см³. Перед началом измерения титратор промывают раствором титранта. Для этого активируют опцию «Промывка» в программе «Titrate». После того как бюретка и жидкостной тракт промыты, освобождены от пузырьков воздуха и заполнены раствором титранта, прибор готов к работе.

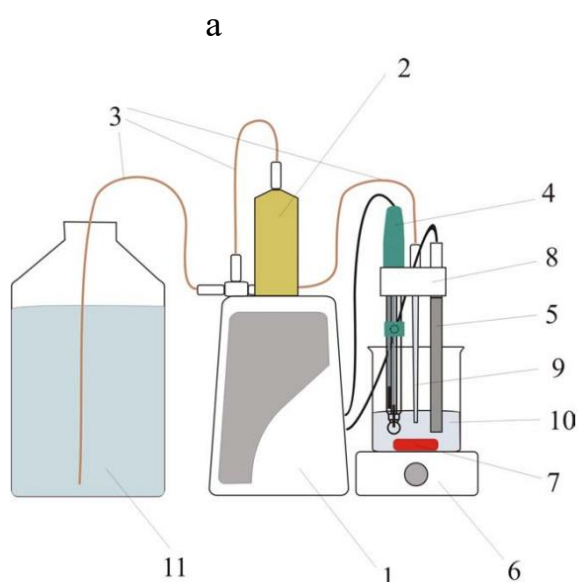


Рисунок 4 – Схема (а) и фотография (б) автоматического потенциометрического титратора АТП-02: 1 – блок титрования, 2 – бюретка, 3 – жидкостной тракт, 4 – комбинированный электрод для рН-метрии, 5 –термометр сопротивления, 6 – магнитная мешалка, 7 – якорь магнитной мешалки, 8 – штатив, 9 – носик жидкостного тракта, 10 – стакан с пробой, 11 – бутылка с титрантом

В разделе «Исследователь» формируется методика измерения, где подробно задаются все параметры измерения:

- Способ титрования – прямое или обратное.
- Режим подачи титранта (с постоянной скоростью или с уменьшением скорости по мере приближения к точке эквивалентности, непрерывная подача титранта или подача титранта порциями с задержкой во времени после подачи каждой порции).
- Скорость подачи титранта (1 – 36 см³/мин для бюретки объемом 20 см³ и 1 – 90 см³/мин для бюретки объемом 50 см³).
- Способ нахождения конечной точки титрования (по точке экстремума на графике первой производной кривой титрования либо по достижении заданного значения рН или заданного потенциала).
- Количество скачков титрования, которые будут обрабатываться (от 1 до 5).
- Формула для расчета концентрации определяемого вещества. Когда методика готова, пользователь активирует процесс измерения.

По окончании титрования программа автоматически может выполнять следующие действия:

- Обработка кривой титрования (сглаживание шума, дифференцирование).
- Поиск точек эквивалентности.
- Расчет концентрации определяемого вещества в пробе.
- Запись протокола измерения в память компьютера.
- Распечатка протокола измерения.
- Формирование сводного протокола измерения за смену (в среде MS Excel).

- Заполнение бюретки титрантом.
- Протокол измерения содержит следующие разделы.
- График кривой титрования.
 - График первой производной кривой титрования.
 - Эквивалентный объем титранта.
 - Концентрация определяемого вещества.
 - Параметры измерения.

Методика

1. Взвесить навеску анализируемого вещества, приготовить раствор в мерной колбе. Рекомендуемая концентрация 10–20 ммоль/ дм³. С помощью мерной пипетки перелить пробу в стакан.
2. Промыть бюретку.
3. Выбрать калибровку используемого электрода (electrode_2).
4. Провести измерения. Измерить pH. Для кислого соединения титрант – щелочь с концентрацией 0,1 моль экв/ дм³. Для щелочного соединения титрант – кислота.
5. Сохранить данные.
6. Обработать полученные данные и оформить расчеты.

Обработка данных

1. Установить программу Origin Pro 2018.
2. Открыть файл Origin с пересчетом вольтажа в pH. Открыть файл с предварительными данными калибровки (рис. 5).

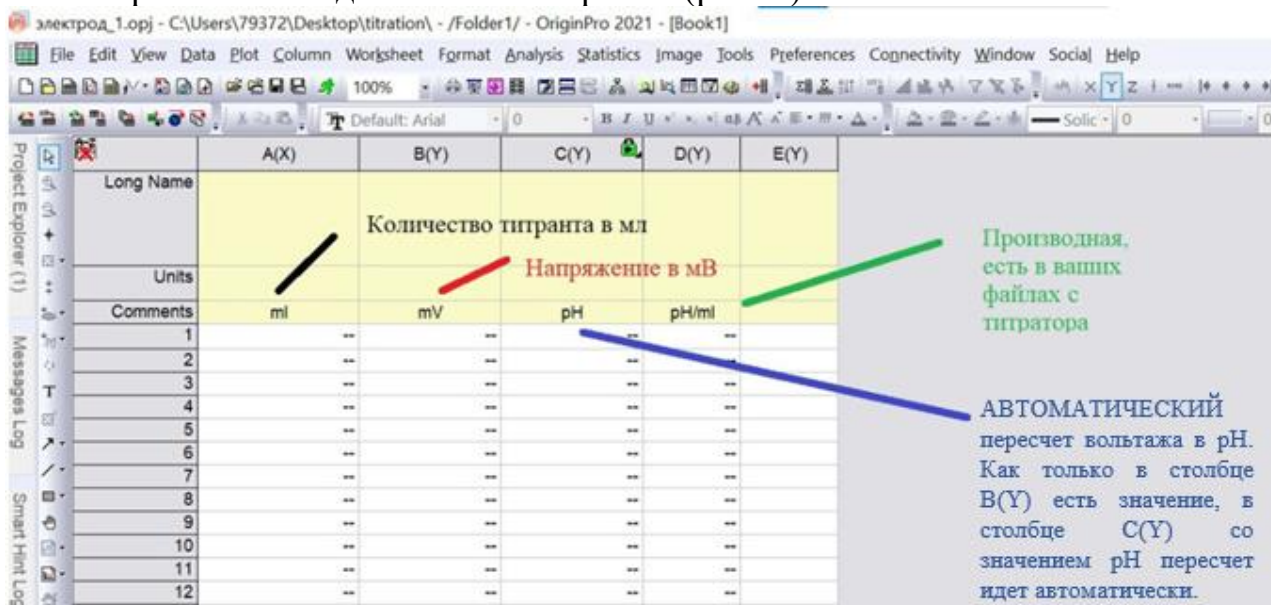


Рисунок 5 – Инструкция к предварительно подготовленному файлу с калибровкой

3. Открыть параллельно файл .tdc с данными в блокноте.
4. Разные категории значений отделены пустой строкой (см рис. 6). Важны три категории. 1-ая – вольтаж, 2-ая – объем титранта, 3-ая – значения производной. После третьей категории ничего не копируется.

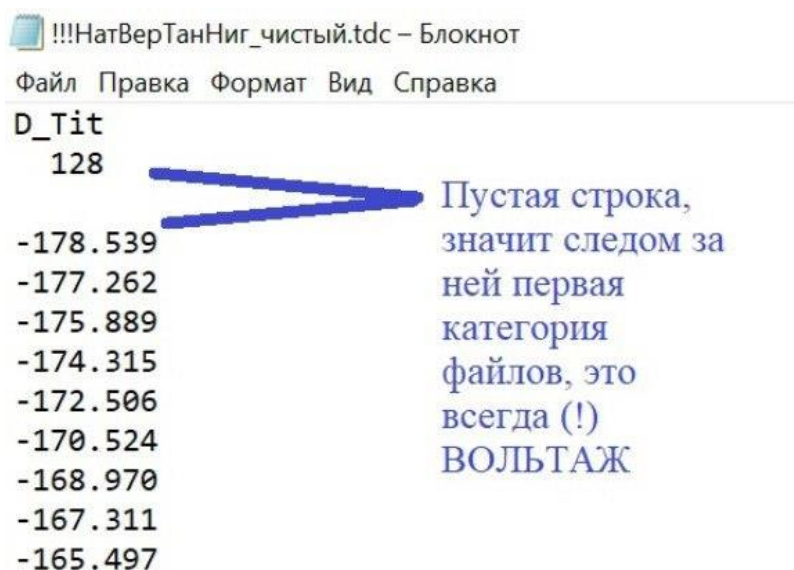


Рисунок 6 – Вид файла с полученными от титратора АТП-02 данными в блокноте

5. Значения первой категории необходимо скопировать, вставить во второй столбец в Origin файле (см. рис. 7).

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)
Long Name					
Units					
Comments	ml	mV	pH	pH/ml	
1	--	-178,539	10,06679	--	
2	--	-177,262	10,04519	--	
3	--	-175,889	10,02197	--	
4	--	-174,315	9,99535	--	
5	--	-172,506	9,96475	--	
6	--	-170,524	9,93123	--	
7	--	-168,97	9,90495	--	
8	--	-167,311	9,87689	--	
9	--	-165,497	9,84621	--	
10	--	-163,541	9,81313	--	

Рисунок 7 – Отображение данных титрования после копирования в OriginLab файл

6. Значения второй категории скопировать, вставить в первый столбец в Origin файле (см. рис. 8).

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)
Long Name					
Units					
Comments	ml	mV	pH	pH/ml	
1	0	-178,539	10,06679	--	
2	0,12	-177,262	10,04519	--	
3	0,238	-175,889	10,02197	--	
4	0,355	-174,315	9,99535	--	
5	0,471	-172,506	9,96475	--	
6	0,586	-170,524	9,93123	--	
7	0,691	-168,97	9,90495	--	
8	0,795	-167,311	9,87689	--	
9	0,897	-165,497	9,84621	--	

Рисунок 8 – Отображение данных титрования после копирования в Origin файл

7. Значения третьей категории скопировать, вставить в четвертый столбец в Origin файле (см. рис. 9). ПРОВЕРКА: длина столбцов в Origin файле обязательно (!) совпадает.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)
Long Name					
Units					
Comments	ml	mV	pH	pH/ml	
1	0	-178,539	10,06679	13,615	
2	0,12	-177,262	10,04519	13,726	
3	0,238	-175,889	10,02197	13,801	
4	0,355	-174,315	9,99535	15,234	
5	0,471	-172,506	9,96475	16,374	

Рисунок 9 – Отображение данных титрования после копирования в Origin файл

8. Далее необходимо выделить колонку pH нажатием на колонку C(Y) левой кнопкой мыши.

9. После этого нажать правой кнопкой мыши. Выбрать Plot → Line → Line (см. рис. 10, 11).

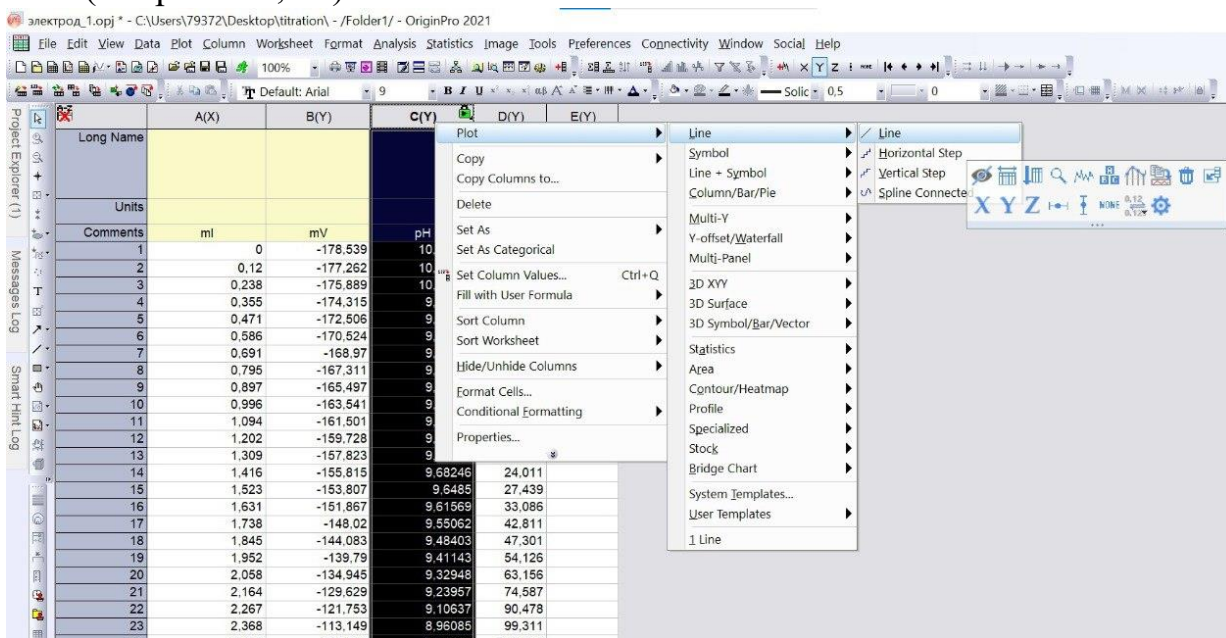


Рисунок 10 – Этапы построения графика титрования

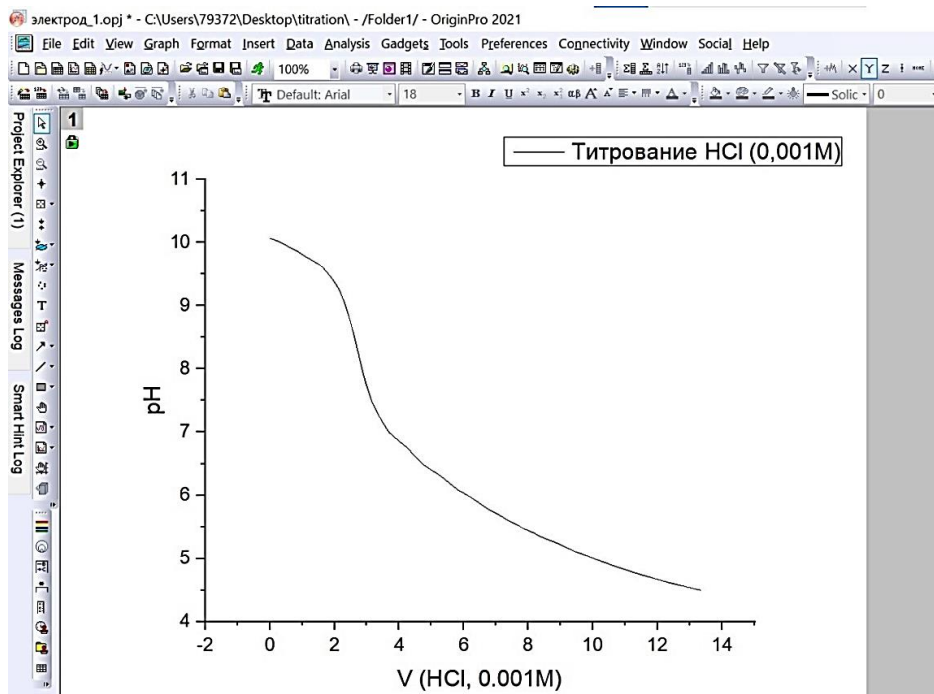


Рисунок 11 – Кривая титрования, полученная титрованием основного раствора соляной кислотой с использованием титратора АТП-02

10. Преобразовать кривую: по оси Oy от 0 до 14, по Ox от 0 до 14. Для изменения параметров оси необходимо дважды нажать по ней (рис. 12).

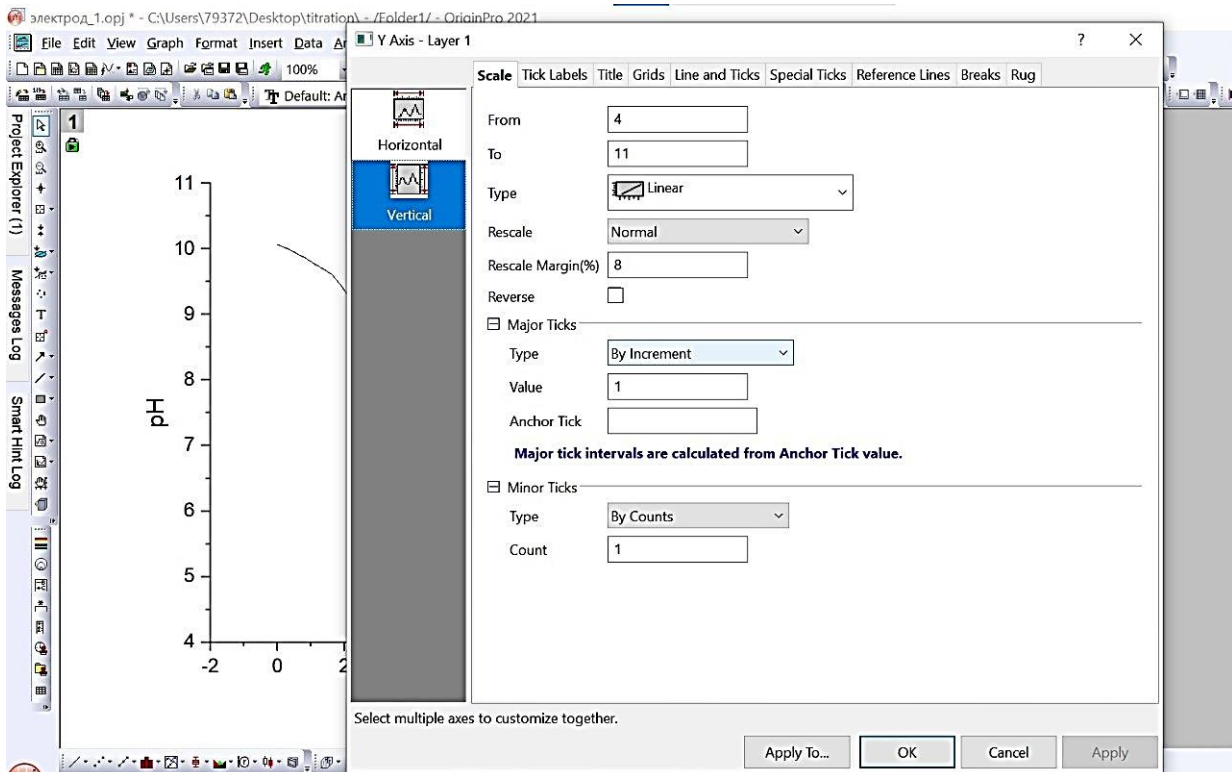


Рисунок 12 – Изменения параметров оси O_y

11. Повторить пункт 8–10 для колонки с производной ($D(Y)$).

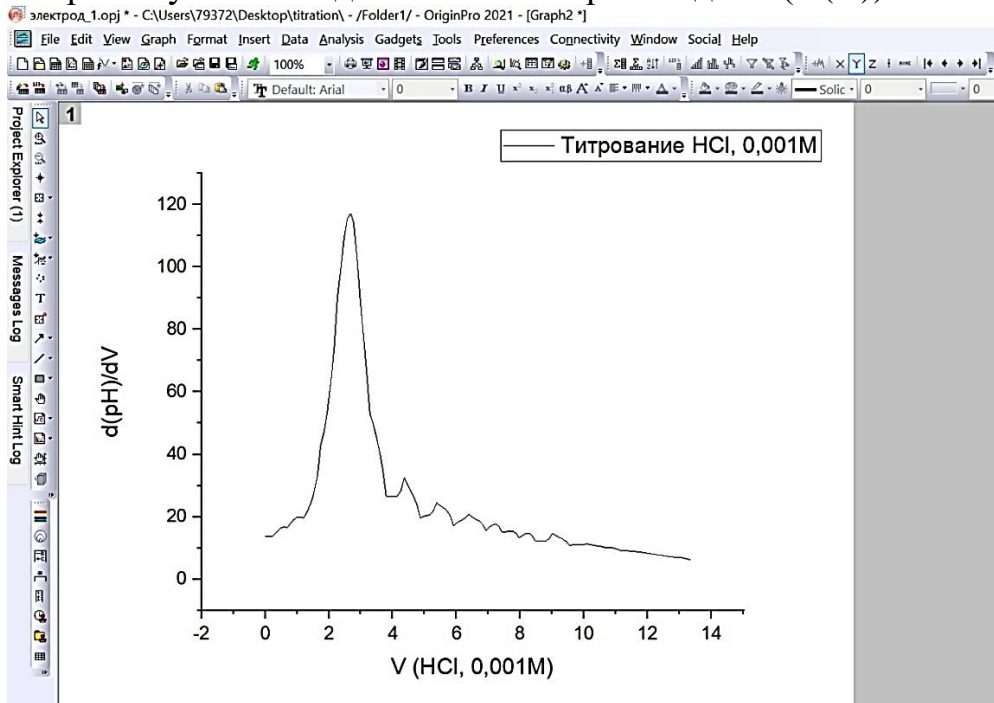


Рисунок 13 – Кривая титрования от производной

12. По графику (рис. 13) найти максимум функции $d(\text{pH})/dV$. Определить объем титранта в точке эквивалентности, соответствующей максимуму функции. Рассчитать концентрацию аналита в пробе, используя закон эквивалентов.

Контрольные вопросы:

1. Опишите сущность потенциометрического метода анализа.
2. Зависимость потенциала электрода от концентрации ионов.
3. Устройство и работа стеклянного электрода.
4. Виды и работа металлических электродов в потенциометрии.
5. Электроды сравнения, применяемые в потенциометрии.
6. Прямая потенциометрия: принцип, применение, достоинства метода.
7. Способы экспериментального установления зависимости потенциала электрода от концентрации.
8. Потенциометрическое титрование: сущность и преимущества метода.
9. Способы нахождения точки эквивалентности при потенциометрическом титровании.
10. Возможность дифференцированного определения компонентов пробы при потенциометрическом титровании.
11. В чем преимущества стеклянного электрода? Какова его конструкция?
12. В чем заключается потенциометрическое титрование?
13. Как строятся интегральная и дифференциальная кривые потенциометрического титрования?
14. Принцип работы хлорсеребряного электрода? Почему используется комбинированный электрод?

Список литературы

1. Сталюгин, В. В. Общая химия. Руководство к практическим и лабораторным занятиям: учебное пособие [Электронный ресурс]: текстовое учебное электронное издание на компакт-диске / В.В. Сталюгин, В.И. Михайлов, А.Г. Краснов; Федер. гос. бюджет. образоват. учреждение высш. образования «Сыктыв. гос. ун-т им. Питирима Сорокина». – Электрон. текстовые дан. (8,7 Мб) – Сыктывкар : Изд-во СГУ им. Питирима Сорокина, 2021. – 351 с.
2. Жебентяев А. И. Аналитическая химия. Химические методы анализа [Электронный ресурс]: Учеб. для вузов / А.И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И.Е. Талуть. — 2 изд. — М; Минск: ИНФРА-М; Нов. знание, 2011.— 542 с.
3. Воронкова, Н. А. Качественные реакции в химии [Электронный ресурс]: практикум / Н. А. Воронкова, Л. В. Новгородцева, А. А. Мирошниченко; Минобрнауки России, ОмГТУ. – Электрон. текст. дан. (1,98 Мб). – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2019. – 171 с.
4. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии / Пер. с англ. Т. 2, М.: Мир, 1979. – 438 с.
5. Основы аналитической химии. (под ред. Ю.А. Золотова) Т.1, М.:Высшая школа, 2004. – 377 с.
6. Большова Т. А. Основы аналитической химии: учебник для студентов вузов. Т.1. /Т. А. Большова, Г.Д. Брыкина, А.В. Гармаш и др.; под ред.

- Ю.А. Золотова. М.: Академия, 2012. – 383 с.
7. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа: учебник для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. спец. -5-е изд., стереотип. - М.: Дрофа, 2005. – 383 с.
 8. Алов Н. В. Основы аналитической химии: учебник для студентов вузов. Т. 2. / Н. В. Алов, Ю.А. Барбалат, А.Г. Борзенко и др.; под ред. Ю.А. Золотова. М.: Академия, 2012. – 407 с
 9. Кристиан Г. Аналитическая химия Т. 1 / Г. Кристиан; пер. с англ. А.В. Гармаша, Н. В. Колычевой, Г.В. Прохоровой. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 615 с.
 10. Аналитическая химия. Методы идентификации и определения веществ : учебник для вузов / М. И. Булатов, А. А. Ганеев, А. И. Дробышев [и др.] ; Под ред. проф Л. Н. Москвина. – 4-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2022. — 584 с.
 11. Лакиза, Н. В. Аналитическая химия : учеб.-метод. пособие / Н. В. Лакиза, С. А. Штин ; М-во науки и высш. образования Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2019. – 135 с.
 12. Васильев В. П. Практикум по аналитической химии / В. П. Васильев, Р. П. Морозова, Л. А. Кочергина; под ред. В. П. Васильева. — М.: Химия, 2000. – 328 с.
 13. Шеховцова, Т. Н. Методическое пособие по аналитической химии / Шеховцова Т. Н., Веселова И. А.; МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва 2005. – 40 с.
 14. Тикунова И. В., Дробницкая Н.В., Артеменко А.И. Справочное руководство по аналитической химии и физико-химическим методам анализа: учебное пособие. -М.: Высшая школа, 2009. – 413 с.
 15. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: ИД «Альянс», 2013. – 446 с.
 16. Титраторы потенциометрические автоматические АТП-02 [Электронный ресурс]: руководство по эксплуатации 4215-012-81696414-2007 РЭ, ООО «НПО Аквилон», 2007. – 19 с.

Масалович Мария Сергеевна
Уласевич Светлана Александровна
Балдина Анна Андреевна
Зырянова Полина Игоревна
Кривошапкина Елена Федоровна
Скорб Екатерина Владимировна

ВВЕДЕНИЕ В КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Учебно-методическое пособие

В авторской редакции
Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО
Зав. РИО Н.Ф. Гусарова
Подписано к печати
Заказ №
Тираж
Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел
Университета ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49, литер А