

ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ САМАРСКОЙ ОБЛАСТИ
«НОВОКУЙБЫШЕВСКИЙ НЕФТЕХИМИЧЕСКИЙ ТЕХНИКУМ»

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора по УР

_____ В. Б. Семисаженова

« _____ » _____ 2015 г.

КУРС ЛЕКЦИЙ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие для студентов II курса ГАПОУ СО «ННХТ»
для специальностей 18.02.09 Переработка нефти и газа и 18.02.06 Химическая технология
органических веществ

Новокуйбышевск

2015 г.

Рассматриваются теоретические основы аналитической химии, качественный анализ, основные методы количественного анализа.

Учебное пособие имеет практическую значимость обучающихся по специальностям 18.02.09 Переработка нефти и газа и 18.02.06 Химическая технология органических веществ.

Предназначено для самостоятельной работы студентов ГАПОУ СО «ННХТ».

СОГЛАСОВАНО

Предметно - цикловой комиссией

Председатель _____ М. В. Коряковская

Протокол № _____ от «_____» _____ 2015 г.

Составитель: Коряковская М. В. – преподаватель спец. дисциплин ГАПОУ СО «ННХТ» г. Новокуйбышевска

Эксперты:

Внутренняя экспертиза:

Техническая экспертиза: А. С. Бажанова – преподаватель спец. дисциплин ГАПОУ СО «ННХТ»

Содержательная экспертиза: О. Д. Щелкова – зам. директора по НМР ГАПОУ СО «ННХТ»

Производственный процесс и его структура в химической промышленности

Введение

Характер и назначение продукции химических предприятий, призванной удовлетворять самые разнообразные потребности промышленности, сельского хозяйства, медицины, обороны, населения, определяют одно из ведущих мест этой отрасли в отечественной экономике.

Продукция химических предприятий весьма разнообразна: собственно химические продукты (минеральные удобрения, ядохимикаты и пр.) и изделия (резиновые, пластмассовые). Многообразие выпускаемой продукции, потребляемой практически всеми отраслями народного хозяйства, и ее широкий ассортимент (многие десятки тысяч видов) определяют весьма широкие межотраслевые и внутриотраслевые связи химических предприятий, развитое межотраслевое и внутриотраслевое кооперирование.

Цель данной работы – анализ сущности производственного процесса и его структуры в химической промышленности.

Для достижения данной цели требуется решить следующие задачи: 1) рассмотреть понятие производственного процесса в химической промышленности; 2) проанализировать структуру производственного процесса; 3) исследовать принципы и формы организации производственного процесса.

Понятие производственного процесса в химической промышленности

На химических предприятиях используют весьма разнообразные технологические методы—главным образом химические, связанные с глубокими качественными изменениями материалов, изменениями состава, внутренней структуры, состояния и свойств веществ, с превращением веществ¹.

Широкое применение этих методов обуславливает возможность комплексной переработки сырья для получения разных продуктов. С этим связано широкое развитие внутриотраслевого и межотраслевого комбинирования, создание предприятий особого типа — комбинатов со сложной структурой, сложными формами управления.

Химические методы производства определяют возможность использования огромного количества видов сырья, в том числе отходов и отбросов производства. При этом из какого-то одного вида сырья могут производиться разные продукты и, наоборот, для производства одного и того же продукта могут служить разные виды сырья.

Часть химических предприятий, использующих горнохимическое сырье, осуществляет не только его переработку, но и добычу, что весьма усложняет структуру этих предприятий и организацию производства.

В связи с тем, что в процессе химической переработки меняются состав, состояние веществ, получают продукты со специально заданными свойствами, к качеству сырья, его стандартности, его подготовке

предъявляются высокие требования. Поэтому на химических предприятиях большое значение имеет правильная организация технического контроля сырья, стандартизации².

Химические методы переработки обуславливают в ряде производств значительное потребление энергии (тепловой и электрической), что определяет необходимость создания развитого энергетического хозяйства и особые требования к его организации для обеспечения надежной, четкой и бесперебойной его работы, поддержания параметров энергии на необходимом уровне.

Производство продукции на химических предприятиях обычно многостадийно, производственные потоки во многих случаях имеют сложную структуру, процессы производства сложны, расчленены на фазы, тесно связанные между собой, что требует точной координации процессов, действий по стадиям производства, точного нормирования процесса, рабочей силы и обеспечения строгих пропорций производства.

На химических предприятиях применяются и получают ядовитые, взрывчатые и другие опасные вещества; многие процессы протекают при высоких температурах и давлениях. Это определяет особые условия труда работников и необходимость повышенных требований к охране труда, технике безопасности, систематическому надзору за состоянием, условиями труда, обеспечения работающих спецпитанием, спецодеждой. Во вредных производствах особенно необходима автоматизация управления процессами.

Многие химические процессы протекают непрерывно не только в пределах цеха, но и предприятия в целом, что обуславливает большое значение непрерывного питания производства сырьем, материалами, бесперебойного снабжения ими предприятия. Применение режима непрерывной работы предприятия в течение суток, месяца, года требует специального решения вопросов чередования времени работы и отдыха рабочих, организации их подмены, правильного составления и выдерживания графика многосменной работы и т. д.

Применение химических методов и непрерывность многих процессов производства даже при многостадийности последних определяют короткий цикл производства на большинстве предприятий. С применяемыми методами связана сравнительно невысокая трудоемкость продукции.

Особая эффективность применения химических методов, широкий возможный диапазон их применения в народном хозяйстве служат основой расширения сферы их применения не только при переработке, но и при добыче сырья. Для многих химических предприятий характерно, что наряду с химическими методами в основном производстве применяются и механические (дробление, просев, штампование и пр.), а в некоторых процессах они совмещаются (прессование, смешение и пр.), и деление методов производства на механические и химические представляется подчас условным³.

Характерной особенностью химических предприятий является применение закрытых аппаратов. Это определяет трудности непосредственного наблюдения за ходом процессов, за состоянием оборудования, учета количества полуфабрикатов, переходящих со стадии на стадию, а в связи с этим большое значение имеет оснащение аппаратов КИП и автоматикой. Особые требования предъявляются в части поддержания КИП и автоматики в исправности, систематического наблюдения за ними, осмотров и ремонтов.

Наряду с аппаратами широко применяются на химических предприятиях и машины, особенно в производстве изделий.

Все большее применение находит крупное оборудование — аппараты и машины большой единичной мощности. Характерной тенденцией развития является агрегирование аппаратов, создание технологических установок по взаимосвязанным процессам, состоящих из нескольких аппаратов одинакового или разного назначения. Наличие таких установок определяет необходимость обслуживания их большими бригадами. Для химических предприятий типичен коллективный характер труда обслуживающих рабочих (бригады агрегата, отделения, цеха).

С применением весьма разнообразного и сложного оборудования связаны высокие требования к обслуживающему ремонтному персоналу, который должен знать особенности различных видов оборудования, в частности связанные с ремонтом.

Разнообразие и сложность технологических процессов, применяемого оборудования, наличие КИП и автоматики требуют от рабочих обширных знаний технологии, особенностей применяемого оборудования, его конструкции. Поэтому к рабочим на многих процессах предъявляются высокие квалификационные требования.

В пределах функционирующего химического предприятия осуществляются разные по назначению, содержанию, методам проведения и регулирования, а также закономерностям протекания процессы, связанные с выполнением важнейших функций предприятия: производственной, экономической, социальной и др. Центральное место среди всех процессов занимает процесс производства продукции так как для ее выпуска, собственно, и создаются предприятия.

Под производственным процессом, следует понимать процесс, посредством которого люди, связанные определенными производственными отношениями, используя средства производства, создают материальные блага, необходимые для существования и развития общества⁴.

В основе любого процесса производства лежит совокупность взаимосвязанных процессов труда. Необходимым условием осуществления трудового процесса, а следовательно, и производственного, является наличие и взаимодействие трех простых моментов: средств труда, предмета труда и целесообразной человеческой деятельности. К. Маркс, характеризуя производственный процесс и трудовой, показал, что процесс труда,

рассматриваемый с точки зрения его результата, есть процесс производства продукции, или производственный процесс. Но производственный процесс кроме трудовой деятельности людей включает также и действие сил природы — естественные процессы, не являющиеся, однако, в настоящее время решающим фактором в процессе производства.

Процесс производства продукции в общем виде, как процесс создания материальных благ, одинаково присущ всем общественно-экономическим формациям. Но, являясь одновременно и процессом воспроизводства производственных отношений, он по своему социально-классовому содержанию при разных способах производства весьма различен. Это обуславливает особенности организации производственного процесса в разных социальных системах, этим определяются преимущества социалистической организации производства по сравнению с капиталистической.

Производственный процесс состоит из многих разнородных частичных процессов, имеющих различное назначение, содержание, характер протекания и др. Процесс производства всей продукции, включающий весь комплекс частичных процессов, в результате осуществления которых происходит преобразование предмета труда в готовый продукт, а также создаются все необходимые для этого условия, представляет собой совокупный производственный процесс⁵.

Из комплекса процессов, входящих в его состав, следует прежде всего выделить процессы производства основной продукции предприятия. Основной является продукция, предусмотренная планом, определяющая специализацию, профиль предприятия и предназначенная в основном для потребления за его пределами. Процесс производства каждого вида основной продукции представляет собой частный производственный процесс.

Но на предприятии протекают различные вспомогательные, обслуживающие и подсобные процессы, назначение которых — обслуживать основное производство и другие части предприятия и создавать условия для нормального осуществления производства основной продукции. Особенностью вспомогательных процессов (ремонт оборудования, зданий, сооружений, производство и распределение энергии, изготовление инструмента и др.) является то, что они имеют самостоятельный предмет труда и протекают, как правило, параллельно с основными или при их остановке. Обслуживающие процессы (контроль качества продукции, транспортировка сырья, полуфабрикатов, готовой продукции и др.) протекают последовательно по отношению к основным процессам производства и перемежаются с ними. К числу подсобных процессов относятся изготовление тары, упаковка продукции и т. п.

Структура производственного процесса

Сложность и разнообразие процессов производства основной продукции в химической промышленности обусловлена производством сложных по составу, структуре или конструкции продуктов, применением в

одном и том же производстве весьма разнообразных методов обработки и оборудования, требованиями высокой степени точности выдерживания параметров технологического режима, многочисленностью и разнообразием видов применяемого сырья, применением разных видов энергии и энергоносителей, большой расчлененностью процесса и др.

Процесс производства продукции на химических предприятиях представляет собой обычно не однократное воздействие на сырье, а комплекс последовательно осуществляемых процессов. По мере превращения сырья в готовый продукт предмет труда претерпевает целый ряд изменений. Все изменения предмета труда условно отграничивают одну часть процесса от другой и являются основой для расчленения его на частичные процессы: стадии, фазы и операции.

Это расчленение в современном производстве имеет объективную основу. Если в производстве, основанном на ручном труде, существует субъективный принцип разделения труда (процессы приспосабливаются к рабочему, его ручным инструментам), то в машинном производстве субъективный принцип расчленения процесса разделения труда отпадает. “Весь процесс разлагается здесь объективно, в зависимости от его собственного характера, на свои составные фазы, и проблема выполнения каждого частичного процесса и соединения различных частичных процессов разрешается посредством технического применения механики, химии и т.д.”⁶. Современная технология, указывая методы производства продукции, дает в самом процессе, в техническом оформлении отдельных его частей объективную основу для расчленения процесса на части.

Расчленение процесса производства продукции на стадии, фазы, операции определяется характером продукта, технологическими методами его производства, применяемыми орудиями труда, характером сырья и др.

Стадии, фазы как обособленные в технологическом отношении частичные процессы могут быть выделены обычно при производстве любого продукта. Они подразделяются на более мелкие частичные процессы— операции.

Операция—часть производственного процесса, выполняемая на одном рабочем месте одним или несколькими рабочими или протекающая под их наблюдением. Она характеризуется единством элементов производственно-трудового процесса и не прерывается выполнением других работ.

Операции, направленные непосредственно на изменение предмета труда (изменение формы, молекулярного состава, состояния, внешнего вида, размера, взаиморасположения частей), называются основными, или технологическими. К ним, например, относятся дробление, окисление, экстракция, полимеризация, смешение, формование изделий и др. Их совокупность представляет собой технологический процесс.

Кроме технологических операций технологический процесс может включать иногда технологические необходимые перерывы между операциями для осуществления естественных процессов (остывание, сушка,

вызревание и др.), которые протекают обычно медленно. Таким образом, технологический процесс представляет собой совокупность процессов, в результате непосредственного осуществления которых происходят все необходимые изменения в предмете труда, т. е. достигается цель производственного процесса.

Кроме основных (технологических) операций и технологических перерывов процесс производства основной продукции включает ряд вспомогательных операций, назначение которых—способствовать выполнению основных операций (транспортировка, контроль, сортировка продукции и т. д.). Помимо этих элементов, частей в производственный процесс может входить и межоперационное пролеживание.

Совокупность всех трудовых процессов (основных и вспомогательных операций) представляет собой рабочий процесс.

Структура любого процесса производства обычно не остается постоянной, так как зависит от многочисленных изменяющихся факторов (технологических методов производства, применяемого оборудования, разделения труда, организации производства и др.).

Принципы и формы организации производственного процесса

На эффективность промышленного производства значительное влияние оказывает его организация.

Для достижения цели производства при наименьших затратах общественного труда и в кратчайшие сроки в основу его организации должны быть приняты научно обоснованные принципы и методы, использованы прогрессивные формы и наиболее совершенные системы взаимоувязанных мер и действий.

Под принципами организации производства понимаются научно обоснованные руководящие правила, которые необходимо соблюдать как при построении производственной подсистемы предприятия, так и в процессе ее функционирования. Основными принципами организации производства являются пропорциональность, непрерывность, параллельность, ритмичность и прямооточность.

Принцип пропорциональности означает определенное соответствие производительности всех взаимосвязанных звеньев производства (основных и вспомогательных цехов, участков), равенство производительности стадий основного производства. Принцип пропорциональности одновременно означает определенные соотношения численности работников (по участкам, по профессиям, квалификации). Нарушение этого принципа приводит к возникновению узких мест на одних стадиях, участках производства при наличии резервов по остальным.

Поддержание пропорций при функционировании предприятия _ важное требование рациональной организации производства. В многономенклатурном производстве в связи с изменением ассортимента, а также в связи с различными темпами наращивания мощности на разных участках это представляет большие трудности. Принцип непрерывности,

понимаемый широко как непрерывность (бесперебойность) функционирования производственной системы, требует ликвидации или сокращения всех перерывов как в движении предмета труда, так и в использовании средств труда и рабочей силы, что в первом случае означает сокращение длительности производственного процесса (цикла), а во втором — улучшение использования оборудования и работников. Возможность соблюдения принципа непрерывности в большой мере зависит от соблюдения принципа пропорциональности. Наиболее полное и законченное выражение в химической промышленности принцип непрерывности находит в автоматизированном непрерывном аппаратурном производстве.

Принцип параллельности предполагает одновременное выполнение разных комплексов работ, относящихся:

- а) к разным стадиям (частям) процесса производства одного и того же вида продукции (одновременное протекание разных стадий), что означает непрерывное протекание процесса во всех его частях в непрерывном производстве или непрерывное его повторение при циклических -процессах;
- б) к частным процессам изготовления разных видов продукции;
- в) к основным и вспомогательным процессам;
- г) к частичным процессам изготовления полуфабрикатов, входящих в готовый продукт в виде частей, компонентов.

Совмещение процессов во времени дает возможность вести работы широким фронтом и обеспечивает сокращение длительности производственного цикла — продвижения предмета труда по стадиям производства.

Принцип ритмичности производства находит свое выражение в выпуске в равные промежутки времени равного или равномерно возрастающего количества продукции в силу того, что в равные промежутки времени выполняется равный или равномерно возрастающий объем работ и повторяется процесс производства во всех его стадиях. Но этого вытекает, что равномерность производства — частный случай ритмичности.

Прямоточность как принцип организации производства предполагает кратчайший путь прохождения предмета труда в производственном процессе (в пространстве), что достигается размещением рабочих мест по ходу технологического процесса и обеспечивает сокращение объема и длительности транспортных работ.

Уровень организации производства, отражает достигнутую в тот или иной период степень реализации всех принципов его организации. Чем полнее будут они соблюдены, тем лучше будет обеспечено использование всех элементов производства и тем выше будет его эффективность. Уровень организации производства может быть оценен при помощи показателей, характеризующих степень реализации основных принципов. Однако в настоящее время еще нет единого общепринятого метода его оценки, несмотря на значительные работы, проводимые в этом направлении. Так, в

промышленности применяются в настоящее время свыше 40 методик, включающих около сотни различных показателей.

Наибольшее распространение получила методика Рыбинского моторостроительного завода (и некоторые близкие к ней), базирующаяся на 17 частных показателях, характеризующих разные стороны деятельности предприятия. На их основе затем определяется интегральный показатель, исчисляемый как средняя арифметическая величина.

Все применяемые в настоящее время на предприятиях и рекомендуемые отдельными авторами методы оценки уровня организации производства могут быть разделены на следующие группы:

1. Оценка при помощи одного комплексного показателя.
2. Оценка при помощи системы частных показателей: а) без последующего их сведения в один интегральный показатель; б) со сведением их в один интегральный показатель.

Для управления процессами повышения эффективности производства за счет совершенствования его организации важно на основе количественной оценки уровня организации правильно выбрать основные направления его повышения. В первую очередь следует разрабатывать и внедрять мероприятия по тем направлениям, которым соответствуют наиболее низкие частные показатели.

Для выбора и обоснования оптимальных вариантов организации производства большое значение имеет выбор критерия оптимальности. Этот критерий должен быть согласован с критерием эффективности общественного производства. В качестве критерия оптимальности следует принимать один из наиболее важных показателей экономической эффективности производства: прибыль, себестоимость продукции, производительность труда.

Совершенствование организации производства должно обеспечивать повышение ее уровня, что серьезно влияет на повышение эффективности производства. Поэтому в процессе управления необходимо целенаправленно воздействовать на повышение уровня организации производства. Основные пути повышения уровня организации производства, которые обеспечивают возможность наиболее полной реализации всех перечисленных принципов,— это правильное проектирование предприятия, обеспечивающее пропорциональность мощностей всех стадий производства; прямоточность процессов; детальное нормирование численности работников производственных подразделений и соблюдение установленных планом пропорций; совершенствование организации труда, обеспечивающее более полное использование работников.

Большое значение имеет разработка и внедрение организационных мероприятий по повышению и улучшению использования производственных мощностей, улучшение организации ремонта оборудования, обеспечивающее сокращение простоев оборудования, повышение трудовой дисциплины работников и др.

В повышении ритмичности, равномерности производства важную роль играет организация материально-технического снабжения. Переход на прямые длительные связи с поставщиками сырья и материалов, например, обеспечивает сокращение и полное устранение перебоев в снабжении.

Значительное место в повышении уровня организации занимает совершенствование планирования и нормирования производства, координация деятельности основных и вспомогательных подразделений предприятий и ряд других путей и мероприятий, рассматриваемых более подробно в других темах курса.

Краткий исторический очерк развития аналитической химии

Аналитическая химия сформировалась в современную науку в процессе длительного исторического развития.

Практические приемы аналитической химии возникли в глубокой древности. Первоначально с помощью качественного анализа распознавались свойства некоторых соединений и минералов. В IX – X вв. на Руси количественный анализ применялся в пробирном деле для определения содержания благородных металлов (золота, платины, серебра) в изделиях и рудах.

Впервые научно обосновал понятие «химический анализ» английский ученый Р. Бойль (1627–1691) в 1661 г. в книге «Химик-скептик». Однако аналитическая химия начала формироваться в самостоятельную науку лишь после работы великого русского ученого М. В. Ломоносова (1711–1765), который открыл закон сохранения массы веществ. Руководствуясь этим законом, французский химик А. Л. Лавуазье (1743–1794) впервые установил количественный состав некоторых соединений (H_2O , P_2O_5 , CO_2 и др.).

Химические методы анализа, созданные на научной основе, оформились в XVIII в. и первой половине XIX в. К этому времени относятся работы шведского химика Т. Бергмана (1735–1784) по качественному анализу, в основу которого был положен метод выделения из раствора катионов металла группами, что способствовало применению систематического хода анализа. Другой метод качественного анализа – микрокристаллоскопический анализ – возник в России благодаря трудам М. В. Ломоносова, и особенно Т. Е. Ловица (1757–1804). Т. Е. Ловицу принадлежит также очень важное открытие явления адсорбции, которая в дальнейшем получила широкое применение в хроматографическом методе анализа, разработанном русским ученым М. С. Цветом (1872–1919). В 1824–1848 гг. французский ученый Ж. Гей-Люссак (1778–1850) разработал титриметрический метод количественного анализа, получивший в середине XIX в. дальнейшее развитие. В 1859 г. немецкие ученые Р. Бунзен (1811–1899) и Г. Кирхгоф (1824–1887) разработали важнейший из физических методов качественного анализа – качественный спектральный анализ.

Важным этапом в развитии аналитической химии явилось открытие Д. И. Менделеевым (1834–1907) периодического закона и создание в 1869 г. периодической системы химических элементов. Периодический закон

способствовал систематизации знаний, необходимых для химического анализа.

Во второй половине XIX в. большой вклад в теорию аналитической химии внесли норвежские ученые К. М. Гульдберг (1836–1902) и П. Вааге (1833–1900), открывшие в 1867 г. закон действия масс; шведский ученый С. Аррениус (1859–1927), предложивший теорию электролитической диссоциации в 1887 г.; немецкий физико-химик В. Нернст (1864–1941), установивший правило произведения растворимости и разработавший теорию гальванических элементов; русский ученый А. В. Писаржевский (1874–1938), раскрывший сущность окислительно-восстановительных процессов.

Основателем русской школы химиков-аналитиков явился профессор Петербургского университета Н. А. Меншуткин (1842–1907). Он разработал руководство по изучению аналитической химии. Первое издание руководства Н. А. Меншуткина «Аналитическая химия» появилось в 1871 г. Эта книга выдержала 15 изданий в нашей стране (последнее издание относится к 1931 г.) и была переведена на немецкий, английский, шведский, французский и другие языки, оказав влияние на преподавание аналитической химии во всем мире.

Огромное влияние на развитие аналитической химии оказал бурный рост органического синтеза. Русские ученые М. А. Ильинский (1856–1941) и Л. А. Чугаев (1873–1922) заложили основы применения органических реактивов в анализе.

Существенный вклад в развитие новых методов аналитической химии внесли советские ученые. В 1920–1922 гг. Н. А. Тананаевым (1878–1959) был разработан капельный анализ, на основании которого был создан «бесстружковый» метод анализа металлов и сплавов.

Организаторами первых лабораторий по полярографии стали советские ученые В. И. Вернадский и А. П. Виноградов. Разработка других электрохимических методов анализа (потенциометрии, амперометрии, кулонометрии) связана с трудами Б. П. Никольского, И. П. Алимарина, П. А. Крюковой. Большой вклад в развитие метода инверсионной вольтамперометрии внес профессор Томского политехнического университета А. Г. Стромберг. Успешно развивались методы анализа высокочистых веществ, полупроводниковых материалов и чистых реактивов (И. П. Алимарин, Ю. А. Золотов, И. М. Коренман). Для развития советской аналитической химии много сделали ученые А. К. Бабко, К. Б. Яцимирский, А. П. Крешков, Ю. С. Ляликов и др.

Предмет, содержание и задачи аналитической химии

Аналитическая химия – это наука о методах определения химического состава вещества и его структуры. Предметом аналитической химии как науки является решение общих проблем теории и практики химического анализа.

Определение химического состава (изотопного, элементного, молекулярного, фазового) анализируемого объекта является задачей качественного анализа. Качественный анализ включает идентификацию (распознавание) химического соединения и обнаружение тех или иных компонентов (атомов, ионов, молекул).

Количественный анализ решает задачу определения содержания (количества или концентрации) того или иного компонента в анализируемом объекте. Теоретические основы качественного и количественного анализа едины.

Аналитическая химия имеет огромное научное и практическое значение, представляя совокупность методов исследования веществ и их превращений. Важную роль она играет также и в смежных с химией областях науки – минералогии, геологии, физиологии, микробиологии, а также в медицинских, агрономических и технических науках. Проведение многих научных исследований тесно связано с использованием методов аналитической химии. Ни один химико-технологический процесс не обходится без входного, технологического, арбитражного и экологического контроля. Такая служба аналитического контроля, существующая в большинстве лабораторий различных предприятий, обеспечивает необходимое качество промышленного сырья и готовой продукции, помогает в решении вопросов охраны окружающей среды.

Развитие аналитической химии в настоящее время осуществляется в следующих направлениях:

создание методов анализа, обладающих высокой чувствительностью, позволяющих определять минимальные концентрации и количества определяемых веществ;

разработка экспрессных методов анализа, позволяющих проводить исследования в очень короткие промежутки времени;

разработка безразрушительных и дистанционных методов анализа, когда аналитик не может непосредственно контактировать с анализируемым объектом (радиоактивные вещества, морские воды на больших глубинах, космические объекты);

внедрение в аналитический контроль автоматизации на основе новых методов, устанавливающих зависимость между составом и измеримыми свойствами химических систем без их измерения (например, на основе лазерной, электронной и полупроводниковой техники).

Классификация методов аналитической химии

Любой метод анализа использует определенный аналитический сигнал, который в данных условиях дают конкретные элементарные объекты (атомы, молекулы, ионы), из которых состоят исследуемые вещества.

Аналитический сигнал дает информацию как качественного, так и количественного характера. Например, если для анализа используются реакции осаждения, качественную информацию получают по появлению или отсутствию осадка. Количественную информацию получают по величине

массы осадка. При испускании веществом света в определенных условиях качественную информацию получают по появлению сигнала (испускание света) при длине волны, соответствующей характерному цвету, а по интенсивности светового излучения получают количественную информацию.

По происхождению аналитического сигнала методы аналитической химии можно классифицировать на химические, физические и физико-химические.

В химических методах проводят химическую реакцию и измеряют либо массу полученного продукта – гравиметрические(весовые) методы, либо объем реагента, израсходованный на взаимодействие с веществом, – титриметрические (объемные) методы.

Физические методы анализа основаны на измерении какого-либо физического свойства веществ, являющегося функцией состава. Например, рефрактометрия основана на измерении относительных показателей преломления света. В активационном анализе измеряется активность изотопов и т. д. Часто при проведении анализа предварительно проводят химическую реакцию, и концентрацию полученного продукта определяют по физическим свойствам, например по интенсивности поглощения светового излучения цветным продуктом реакции. Такие методы анализа называют физико-химическими.

Физические и физико-химические методы иногда называют инструментальными, т. к. в этих методах требуется применение специально приспособленных для проведения основных этапов анализа и регистрации его результатов инструментов (аппаратуры).

Оценка результатов измерения.

Это заключительная стадия аналитического процесса. После вычисления результатов анализа важно оценить их достоверность, учитывая правильность использованного метода и статистически обрабатывая числовые данные.

Методы химического анализа в связи с этим характеризуют правильностью и воспроизводимостью. Если при параллельных опытах получают близкие значения количеств или концентраций определяемого вещества, то такие результаты называют воспроизводимыми. Если полученные значения близки к истинному, то говорят о правильности результатов анализа. Результаты могут быть правильными и воспроизводимыми; воспроизводимыми, но неправильными (в присутствии систематических ошибок); невоспроизводимыми и неправильными.

Все усилия химиков-аналитиков направлены на разработку методов анализа, обеспечивающих правильные и воспроизводимые результаты.

Классификация погрешностей в химическом анализе

Любое измерение имеет свою определенную погрешность, связанную с точностью измерительной аппаратуры и особенностями метода. Кроме того, при выполнении анализа возникают погрешности, связанные с отдельными операциями (растворение, разбавление до определенного объема, перенос

вещества и т. д.). Все это приводит к тому, что получаемый экспериментально количественный результат отличается от истинного значения на некоторую величину, называемую погрешностью анализа.

По своему характеру погрешности подразделяются на систематические, случайные и грубые (промахи).

Систематические погрешности

Под систематическими погрешностями подразумевают погрешности, которые, практически не изменяясь за время опыта, одинаковым образом входят в каждый результат измерений, вызывая смещение его либо в сторону увеличения, либо в сторону уменьшения.

Причинами систематических погрешностей могут быть недостатки метода анализа, неисправность прибора, присутствие в применяемых реактивах определяемого вещества или веществ, мешающих определению, погрешности самого экспериментатора.

Например, систематическая погрешность может быть вызвана тем, что используемый при титровании индикатор меняет цвет до достижения точки эквивалентности.

Аналогичным образом к систематической погрешности приведет применение грязной бюретки или неправильный способ выливания растворов из пипеток и т. д.

Систематические погрешности можно заранее предусмотреть, устранить или ввести на них поправку.

Случайные погрешности

Это неопределенные по величине и знаку погрешности, в появлении которых не наблюдается какой-либо закономерности. Они могут быть вызваны изменением температуры, влажности воздуха, колебанием освещенности рабочего места, изменением в состоянии органов чувств человека, участвующего в измерениях, и т. п.

Случайные погрешности происходят при любом аналитическом определении, как бы тщательно оно ни проводилось. Наличие их сказывается в том, что повторные определения того или иного элемента в данном объекте, выполненные одним и тем же методом, дают, как правило, несколько различающиеся между собой результаты.

Случайные погрешности в отличие от систематических, нельзя устранить, предусмотреть, ввести на них поправку. Однако случайные погрешности могут быть уменьшены при увеличении числа параллельных определений. Поэтому при расчетах рекомендуется использовать среднее арифметическое нескольких параллельных определений, а не результаты единичного измерения.

Влияние случайных погрешностей на результат анализа может быть учтено теоретически путем обработки опытных данных, полученных в серии параллельных опытов, с помощью методов математической статистики.

Грубые погрешности (промахи) – погрешности, сильно искажающие результат анализа. К ним относятся погрешности зависящие, например, от неправильного отсчета по шкале бюретки при титровании, от просыпания части осадка или от проливания части раствора и т. д. Из-за промахов результат данного определения становится неверным, и поэтому он отбрасывается при выводе среднего из серии параллельных определений.

Математическая обработка результатов анализа

Как уже указывалось выше, для уменьшения влияния случайных погрешностей на результат анализа обычно проводят не одно, а три и более определений исследуемого компонента в данном веществе. Как правило, ни при одном из этих определений не получается истинного значения определяемой величины, т. к. все они содержат ошибки. Поэтому задачей анализа является нахождение наиболее вероятного значения определяемой величины и оценка точности полученного результата.

На практике при анализе всегда имеют дело с небольшим числом определений. В этом случае для учета влияния случайных погрешностей на результаты анализа пользуются методами математической статистики, разработанными для небольшого числа определений. Математическую обработку результатов анализа проводят по формулам, представленным в табл.1.1.

Таблица 1.1

Формулы математической обработки результатов анализа (X_i – отдельные измерения, n – количество измерений)

№	Вычисляемая величина	Расчетная формула
1	Среднее арифметическое $\bar{X}$	$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n}$
2	Стандартное отклонение (погрешность единичного определения) S	$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}$
3	Стандартное отклонение среднего арифметического (погрешность среднего арифметического) $S_{\bar{X}}$	$S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$

4	Доверительный интервал (абсолютная погрешность) ε	$\varepsilon = S_{\bar{X}} \cdot t_{0,95}$
5	Представление результатов анализа	$\bar{X} \pm \varepsilon; \frac{\varepsilon \cdot 100}{\bar{X}}$

При расчетах используют специальный t_{α} - критерий (параметр Стьюдента), определяющий ширину доверительного интервала, в котором может находиться результат анализа.

Значения t_{α} - критерия находят в специальных таблицах, учитывая число измерений и степень вероятности (0,95 или 0,99) нахождения результатов анализа в данном доверительном интервале.

Из данных табл. 1.2 видно, что t_{α} - критерий, а значит и ширина доверительного интервала снижается при увеличении числа измерений. Меньшее число измерений ухудшает воспроизводимость анализа.

Таблица 1.2

Значения t_{α} - критерия для $\alpha = 0,95$

$f = n - 1$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t_{α}	12,71	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,36	2,31	2,26	2,23

Пример.

При проведении анализа было получено 6 параллельных результатов: 98,10; 98,15; 98,22; 98,08; 98,10; 98,24 (%). Провести математическую обработку результатов анализа.

Решение.

Вычисления проводят по формулам, представленным в табл.1.1:

а) рассчитываем среднее арифметическое:

$$\bar{X} = \sum X_i / n = 588,89 / 6 = 98,15;$$

б) стандартное отклонение

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}} = \sqrt{\frac{0,0229}{6 - 1}} = 0,0676$$

в) стандартное отклонение среднего арифметического

$$S_{\bar{X}} = S / \sqrt{n} = 0,0676 / \sqrt{6} = 0,0276$$

г) доверительный интервал:

$$\varepsilon = S_{\bar{X}} \cdot t_{0,95} = 2,57 \cdot 0,0276 = 0,071$$

Представляем полученный результат с доверительным интервалом:
 $\bar{X} \pm \varepsilon = 98,15 \pm 0,071 = (98,08 \div 98,22) \%$

Следует отметить, что величина характеризует только влияние случайных погрешностей. Анализ может оказаться совершенно неправильным, несмотря на хорошую воспроизводимость, если при анализе имели место какие-либо систематические погрешности.

Способы обнаружения систематических погрешностей. Обнаружить систематические погрешности можно с помощью следующих приемов.

Провести анализ стандартного образца, т. е. образца, состав которого известен и близок к составу анализируемого объекта.

Провести анализ независимыми методами и сравнить результаты анализа.

Провести так называемый «холостой» опыт, т. е. определить данный элемент с одними реактивами в отсутствие исследуемого объекта. На основании «холостого» опыта в результаты анализов, полученных с помощью данных реактивов, может быть внесена поправка.

Провести анализ, варьируя размер пробы.

Таким образом, чтобы критически относиться к полученным опытным данным и ясно отдавать себе отчет в том, какие выводы из них являются достоверными, а какие сомнительными, необходимо уметь оценить погрешность результатов измерения. При этом обращаются к приемам математической обработки экспериментальных данных.

Однако какими бы могущественными они ни были, сами по себе они бессильны, если измерения выполнены небрежно, неаккуратно, без соблюдения элементарных требований методик.

Значение аналитической химии

Аналитическая химия играет огромную роль в научном и техническом прогрессе, в значительной степени способствуя развитию многих естественных наук, например геохимии, геологии, минералогии, физики, биологии, агрохимии, а также металлургии, медицины и т. д.

Аналитические определения необходимы при выполнении каждой научно-исследовательской работы по химии. Кроме того, к аналитическим методам исследования прибегают в процессе выполнения научно-исследовательских работ в области геохимии геологии, минералогии, металлургии, медицины, биологии, агрохимии и др.

Особенно велико значение аналитической химии и химического анализа в производстве, где необходим постоянный контроль для предупреждения брака, причиной, которого часто бывают нежелательные примеси в исходном сырье, промежуточных продуктах и готовой продукции. По результатам анализа судят о течении технологического процесса и о качестве получаемого материала.

На основании данных химического анализа геологами ведутся поиски полезных ископаемых. На основе многочисленных определений изотопного состава рудных свинцов и метеоритов установлен возраст земной коры ($5 \cdot 10^9$ лет) и солнечной системы ($>4 \cdot 10^9$ — $4,5 \cdot 10^9$ лет). По результатам анализа судят о той роли для питания растений и животных, которую играют

входящие в состав почв и удобрений микроэлементы. По данным анализа крови врачи судят о состоянии здоровья человека.

Без современных методов анализа был бы невозможен синтез новых химических соединений. С другой стороны, новые методы производства требуют более совершенных методов анализа.

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Для определения качественного химического состава вещества пользуются как химическими, так и физико-химическими методами анализа.

Химические методы основаны на использовании химических реакций определяемого элемента с различными реагентами. В качественном анализе используются аналитические реакции. Аналитическая реакция - это реакция, которая сопровождается каким-либо внешним эффектом (образованием или растворением осадка, выделением газа, изменением окраски раствора и т.д.), позволяющим сделать вывод о наличии соответствующих ионов или молекул в анализируемом веществе. Аналитические реакции делятся на специфические и групповые.

Специфическая реакция – это аналитическая реакция, внешний эффект которой характерен только для данного иона или соединения. С помощью специфической реакции ион может быть обнаружен в присутствии других ионов.

Групповая реакция – это реакция, внешний эффект которой характерен для группы ионов. С помощью групповых реакций смеси ионов разделяют на аналитические группы.

Большинство аналитических реакций выполняется в водных растворах. Так как подавляющее большинство неорганических соединений в растворах диссоциировано, то при анализе практически определяются не элементы вообще, а ионы. Поэтому качественный анализ делится на анализ (открытие, обнаружение) катионов и анализ анионов.

Дробный и систематический методы анализа

Качественный анализ может быть выполнен дробным или систематическим методом.

Дробный метод анализа заключается в том, что ионы открывают в любой последовательности при помощи специфических реакций в отдельных пробах раствора в присутствии других ионов. Однако не всегда дробный метод можно использовать на практике, так как не для всех ионов имеются специфические реакции. Поэтому при анализе смеси ионов в основном пользуются систематическим методом анализа.

Систематический метод качественного анализа заключается в том, что смесь ионов с помощью групповых реагентов предварительно разделяют в определенной последовательности на аналитические группы. Отдельные ионы внутри каждой группы обнаруживаются с помощью их аналитических реакций после разделения или в условиях, устраняющих (маскирующих) влияние других ионов.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ

В основе кислотно-основной классификации катионов, предложенной С.Д. Бесковым и О.А. Слизковой, лежит их различное отношение к соляной и серной кислотам, к растворам щелочей и аммиака. Катионы делятся на шесть аналитических групп (см. табл. 1).

Первая аналитическая группа катионов (растворимая группа) включает ионы K^+ , Na^+ и NH_4^+ . Эта группа не имеет группового реагента, так как большинство соединений катионов этой группы хорошо растворимо в воде.

Вторая аналитическая группа катионов (хлоридная группа) включает катионы Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} . Групповым реагентом является соляная кислота, которая осаждает эти катионы в виде малорастворимых хлоридов.

Третья аналитическая группа катионов (сульфатная группа) включает катионы Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} . Их групповым реагентом является серная кислота, которая осаждает эти катионы в виде малорастворимых в воде сульфатов.

Четвертая аналитическая группа катионов (амфолитная группа) объединяет катионы Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} . Групповым реагентом служит раствор щелочи, при действии избытка которого образуются растворимые комплексные соединения (гидроксокомплексы).

Таблица 1

Аналитическая кислотно-основная классификация катионов

№ группы	Катионы	Групповой реагент	Характеристика группы	Характер получаемых соединений
I	K^+ , Na^+ , NH_4^+	нет	хлориды, сульфаты, гидроксиды, растворимые в воде	раствор K^+ , Na^+ , NH_4^+
II	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}	2 M раствор HCl	хлориды, малорастворимые в воде и в разбавленных кислотах	осадок $AgCl$, Hg_2Cl_2 , $PbCl_2$
III	Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} (Pb^{2+})	1 M раствор H_2SO_4	сульфаты, малорастворимые в воде и в разбавленных кислотах	осадок $BaSO_4$, $CaSO_4$, $SrSO_4$ ($PbSO_4$)
IV	Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} (Sb^{3+})	4 M раствор NaOH	амфотерные гидроксиды, растворимые в избытке NaOH	раствор $[Al(OH)_4]^-$, $[Cr(OH)_4]^-$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Sn(OH)_4]^{2-}$ ($[Sb(OH)_4]^-$)
V	Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Sb^{3+}	25%-ный раствор аммиака	гидроксиды, не растворимые в избытке NaOH и аммиака	осадок $Mg(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Sb(OH)_3$
VI	Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	25%-ный раствор аммиака	гидроксиды, малорастворимые в избытке NaOH, но растворимые в избытке аммиака	раствор $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$

Пятая аналитическая группа катионов (гидроксидная группа) включает ионы Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Sb^{3+} . В качестве группового реагента используется 25%-ный раствор аммиака, который осаждает эти катионы в виде гидроксидов, нерастворимых в избытке реагента.

Шестая аналитическая группа катионов (аммиакатная группа) объединяет ионы Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Групповым реагентом является 25%-ный раствор аммиака, при избытке которого образуются растворимые в воде комплексные соединения (аммиакаты).

Анализ смеси катионов I-VI аналитических групп, основанный на кислотно-основной классификации, начинают обычно с обнаружения иона аммония дробным методом.

Систематический анализ начинают с осаждения и отделения хлоридов катионов II аналитической группы. Затем переводят в осадок и отделяют сульфаты катионов III аналитической группы. При обработке раствора, полученного после осаждения катионов II и III аналитических групп, избытком раствора гидроксида натрия в осадок переводят основные по своей природе гидроксиды катионов V и VI групп, а в растворе остаются катионы IV аналитической группы в виде соответствующих гидроксокомплексов.

При обработке концентрированным раствором аммиака осадка, содержащего катионы V и VI аналитических групп, катионы VI аналитической группы образуют растворимые комплексные соединения - аммиакаты, тогда как катионы V аналитической группы остаются в осадке в виде соответствующих гидроксидов.

После разделения катионов на группы с помощью групповых реагентов проводят обнаружение ионов внутри каждой группы.

Классификация анионов и групповые реагенты

КАК известно из курса неорганической химии, к анионам относятся отрицательно заряженные частицы, состоящие из отдельных атомов или групп атомов различных элементов. Эти частицы могут нести один или несколько отрицательных зарядов. В отличие от катионов, которые в большинстве своем состоят из одного атома, анионы могут иметь сложный состав, состоящий из нескольких атомов.

Общепринятой классификации анионов не существует. Разными авторами предложены различные системы классификации их.

В настоящем руководстве принята наиболее часто применяемая классификация, по которой все анионы делятся на три аналитические группы в зависимости от растворимости их бариевых и серебряных селей.

В данном случае групповыми реагентами являются растворимые соли бария и серебра (табл. 2).

Классификация анионов

Группа	Анионы	Групповой реагент	Характеристика группы
1	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-}	Хлорид бария BaCl_2 в нейтральном или слабощелочном растворе	Соли бария практически нерастворимы в воде

Группа	Анионы	Групповой реагент	Характеристика группы
2	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}	Нитрат серебра AgNO_3 и присутствие HNO_3	Соли серебра практически нерастворимы в воде и разбавленной кислоте
3	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-	Группового реагента нет	Соли бария и серебра растворимы в воде

Общая характеристика анионов первой группы

К первой аналитической группе анионов относятся сульфат-ион SO_4^{2-} , сульфит-ион SO_3^{2-} , карбонат-ион CO_3^{2-} , фосфат-ион PO_4^{3-} , силикат-ион SiO_3^{2-} . Эти анионы образуют с катионом Ba^{2+} соли, мало растворимые в воде, но, за исключением сульфата бария, хорошо растворимые в разбавленных минеральных кислотах. Поэтому выделить анионы этой группы в виде осадка групповым реагентом—хлоридом бария BaCl_2 можно только в нейтральной или слабощелочной среде. Анионы первой группы образуют с катионами серебра Ag^+ соли, растворимые в разбавленной азотной кислоте, а сульфат серебра Ag_2SO_4 растворим даже в воде.

Обнаружение анионов первой группы

Вначале исследуют раствор на присутствие анионов первой группы действием группового реагента (хлорида бария BaCl_2). Для чего в пробирку к 3—5 каплям нейтрального или слабощелочного раствора прибавляют 5—7 капель 0,5 н. раствора хлорида бария. Образование осадка указывает на присутствие анионов первой группы.

Обнаружение сульфат-ионов SO_4^{2-} . К 4—5 каплям анализируемого раствора прибавьте 6—8 капель 2 н. раствора азотной кислоты и 3—4 капли 2 н. раствора хлорида бария BaCl_2 . Образование осадка говорит о присутствии сульфат-иона.

Обнаружение сульфит-иона SO_3^{2-} . В склянку прибора налейте 4—5 капель анализируемого раствора, добавьте 2.—3 капли раствора хлороводородной кислоты HCl . В ушко нихромовой проволоки поместите каплю разбавленного раствора иода (подкрашенного крахмалом в синий цвет). Склянку закройте пробкой, имеющей небольшую прорезь, и слегка нагрейте. При наличии сульфит-иона SO_3^{2-} синяя капля через некоторое время обесцвечивается.

Обнаружение карбонат-иона CO_3^{2-} . Если в анализируемом растворе обнаружен сульфит-ион SO_3^{2-} , то его необходимо окислить в сульфат-ион SO_4^{2-} , прибавив к раствору 4—5 капель пероксида водорода (8—10%) и осторожно нагрев на водяной бане. После этого приступайте к обнаружению карбонат-иона, для чего в пробирку прибавьте 6—8 капель 2 н. раствора хлороводородной кислоты HCl и выделяющийся газ CO_2 пропустите через известковую воду. Помутнение последней в пипетке прибора укажет на присутствие карбонат-иона CO_3^{2-} .

Обнаружение силикат-иона SiO_3^{2-} . Возьмите пробирку и налейте 6—8 капель анализируемого раствора, бросьте в нее несколько кристалликов хлорида аммония NH_4Cl и слегка нагрейте. Образование белого

студенистого осадка поликремниевых кислот говорит о наличии аниона SiO_3^{2-} .

Обнаружение фосфат-иона PO_4^{3-} . Поместите в пробирку 7—8 капель раствора молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и 6—7 капель 6 н. раствора азотной кислоты HNO_3 .

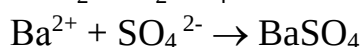
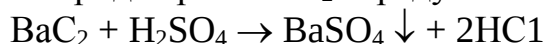
К полученной смеси прилейте 5—6 капель анализируемого раствора и слегка нагрейте.

В присутствии фосфат-иона PO_4^{3-} появляется желтый осадок молибдофосфата аммония.

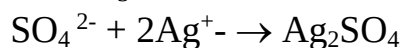
Частные реакции анионов первой группы

В качестве примера рассмотрим реакции сульфат-аниона SO_4^{2-} .

Хлорид бария BaCl_2 обрадует с анионом SO_4^{2-} белый осадок BaSO_4 :



2. Нитрат серебра AgNO_3 при взаимодействии с анионом SO_4^{2-} в концентрированных растворах образует белый осадок сульфата серебра Ag_2SO_4 , растворимый в азотной кислоте: $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4 \downarrow + 2\text{NaNO}_3$



Опыт. Налейте в две пробирки по 3—4 капли раствора сульфата натрия Na_2SO_4 и добавьте в первую 2—3 капли раствора хлорида бария, а во вторую — 3—4 капли раствора нитрата серебра. Обратите внимание на характер осадков и проверьте их растворимость.

Условия проведения опыта.

1. Реакцию образования BaSO_4 можно проводить как в нейтральных, так и в кислых средах ($\text{pH} < 7$).

2. Осадок Ag_2SO_4 будет выпадать только из концентрированных растворов (растворимость $\text{Ag}_2\text{SO}_4 = 2,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

Общая характеристика анионов второй группы

КО второй аналитической группы анионов относятся хлорид-ион Cl^- , бромид-ион Br^- , иодид-ион I^- , и сульфид-ион S^{2-} .

Эти анионы образуют с катионом Ag^+ соли, нерастворимые в воде и разбавленной азотной кислоте. Групповым реагентом на анионы второй группы является нитрат серебра AgNO_3 в присутствии азотной кислоты HNO_3 . Хлорид бария BaCl_2 с анионами второй группы осадков не образует.

Обнаружение анионов второй группы

Предварительно определяют присутствие анионов второй группы. С этой целью к 2—3 каплям испытуемого раствора добавьте 3—4 капли 2 н. раствора азотной кислоты HNO_3 и 2—3 капли раствора нитрата серебра AgNO_3 — группового реагента. Выпадение осадка указывает на наличие анионов второй аналитической группы. Если при этом осадок черного цвета, то что говорит о присутствии сульфид-иона S^{2-} . Добившись полного осаждения, осадок отцентрифугируйте и промойте его дистиллированной водой.

Растворение хлорида серебра и обнаружение хлорид-иона Cl^- . Полученный осадок, который может содержать AgCl , AgBr , AgI_2 и Ag_2S , обработайте 1—2 мл 12-процентного раствора карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ или таким же количеством реактива Фаургольца. При этом хлорид серебра перейдет в раствор в виде комплексной соли диаминоаргентахлорида $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]$. Осадок отделите центрифугированием. Центрифугат разделите на две части. К первой части прибавьте несколько капель азотной кислоты, ко второй — иодида калия. Помутнение раствора в первой и более интенсивное выпадение осадка во второй части указывает на присутствие хлорид-иона.

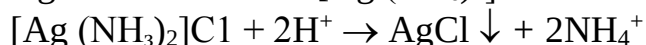
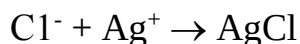
Растворение бромида и иодида серебра и обнаружение бромид- и иодид-ионов.

К осадку после отделения хлорид-иона добавьте 4—5 капель 2 н · раствора серной кислоты H_2SO_4 , и небольшое количество цинковой пыли. Содержание пробирки нагрейте на водяной бане до полного прекращения выделения газа. Осадок отцентрифугируйте (избыток цинка и свободное серебро). К центрифугату, содержащему бромид и иодид-ионы, добавьте несколько капель хлорной воды и бензола. Смесь встряхните. По изменению окраски раствора сделайте заключение о наличии бромид- и иодид-ионов.

Частные реакции анионов второй группы

В качестве примера рассмотрим реакции хлорид-иона Cl^- .

1. Нитрат серебра AgNO_3 образует с анионом Cl^- белый творожистый осадок хлорида серебра, нерастворимый в воде и кислотах. Осадок растворяется в аммиаке, при этом образуется комплексная соль серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]$. При действии азотной кислоты комплексный ион разрушается и хлорид серебра снова выпадает в осадок. Реакции протекают в такой последовательности:



Общая характеристика анионов третьей группы

К третьей группе анионов относятся нитрат-ион NO_3^- , нитрит-ион NO_2^- , ацетат-ион CH_3COO^- .

Катионы бария Ba^+ и серебра Ag^+ с анионами этой группы образуют осадок. Группового реагента на анионы третьей группы нет.

Обнаружение анионов третьей группы. При наличии в испытуемом растворе сульфид-иона S^{2-} его необходимо предварительно удалить действием сульфата цинка ZnSO_4 .

Обнаружение нитрит-иона NO_2^- . Возьмите 5—6 капель испытуемого раствора, добавьте 2—3 капли 2 н · раствора серной кислоты H_2SO_4 , 4—5 капель 10-процентного раствора иодида калия KI и несколько капель крахмального клейстера. Полученную смесь перемешайте. В присутствии нитрит-иона NO_2^- появляется интенсивно-синее окрашивание раствора.

Обнаружение нитрат-иона NO_3^- в присутствии нитрит-иона NO_2^- . При наличии нитрит-иона его необходимо, предварительно удалить. Для этого в пробирку поместите 5—6 капель анализируемого раствора, добавьте

несколько кристалликов хлорида аммония NH_4Cl и нагрейте до прекращения выделения газа (N_2). Возьмите 2—3 капли раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте и поместите их на фарфоровую пластинку или предметное стекло. Туда же внесите на кончике стеклянной палочки небольшое количество анализируемого раствора и перемешайте. В присутствии нитрат-иона NO_3^- появляется интенсивно-синее окрашивание.

Обнаружение ацетат-иона CH_3COO^- производится частными реакциями.

Частные реакции анионов третьей группы

В качестве примера рассмотрим реакции с нитрат-ионом NO_3^-

1. Дифениламин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ с нитрат-ионом NO_3^- образует интенсивно-синее окрашивание.

Опыт. На чистое и сухое часовое стекло поместите 4—5 капель раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте. Внесите туда же стеклянной палочкой каплю испытуемого раствора и перемешайте. В присутствии аниона NO_3^- появляется интенсивно-синяя окраска раствора вследствие окисления дифениламина. Аналогичное окрашивание дает и анион NO_2^- .

Условия проведения опыта.

1. Окислители и иодид-ион I^- , который может окисляться серной кислотой до I_2 , мешают проведению реакции.
2. Анионы-восстановители SO_3^{2-} , S^{2-} и др. также мешают открытию нитрат-иона NO_3^- .
3. Для выполнения реакции лучше брать разбавленные растворы испытуемых веществ.

Количественный анализ

Количественный анализ — совокупность химических, физико-химических и физических методов определения количественного соотношения компонентов, входящих в состав анализируемого вещества.

К классическим химическим методам количественного анализа относятся: *гравиметрический анализ*, основанный на точном измерении массы определяемого вещества, и *объемный анализ*. Последний включает титриметрический объемный анализ — методы измерения объема раствора реагента, израсходованного на реакцию с анализируемым веществом, и газовый объемный анализ — методы измерения объема анализируемых газообразных продуктов.

Наряду с классическими химическими методами широко распространены физические и физико-химические (инструментальные) методы количественного анализа, основанные на измерении оптических, электрических, адсорбционных, каталитических и других характеристик анализируемых веществ, зависящих от их количества (концентрации). Обычно эти методы делят на следующие группы: электрохимические (кондуктометрия, полярография, потенциометрия и др.); спектральные или оптические (эмиссионный и абсорбционный спектральный анализ, фотометрия, колориметрия, нефелометрия, люминесцентный анализ и др.);

рентгеновские (абсорбционный и эмиссионный рентгеноспектральный анализ, рентгенофазовый анализ и др.); хроматографические (жидкостная, газовая, газо-жидкостная хроматография и др.); радиометрические (активационный анализ и др.); масс-спектрометрические.

При использовании физических и физико-химических методов количественного анализа требуются, как правило, микроколичества веществ. Анализ может быть в ряде случаев выполнен без разрушения пробы; иногда возможна также непрерывная и автоматическая регистрация результатов. Эти методы используют для анализа веществ высокой чистоты, оценки выходов продукции, изучения свойств и строения веществ и т. д.

Ошибки при количественном анализе

По своему характеру ошибки анализа подразделяются на систематические, случайные и промахи.

Систематические — погрешности, одинаковые по знаку и влияющие на результат в сторону его увеличения либо в сторону уменьшения. (зависят от особенности применяемого метода (неполное протекание реакции, частичное растворение осадка, свойство индикатора; недостаточное промывание осадка на фильтре, ошибки приборные или реактивов, неравноплечность весов; способность точно определять окраску при титровании, психологические ошибки; ошибки, связанные с недостаточной точностью используемых приборов, ошибки лаборанта).

Случайные — неизбежны при любом определении. Они могут быть значительно уменьшены при увеличении числа параллельных определений.

Промахи — грубые ошибки, которые обусловлены неправильным подсчетом разновесок, проливанием части раствора, просыпанием осадка.

Сущность гравиметрического анализа

Гравиметрический, или весовой, анализ, один из важных методов количественного химического анализа, основан на точном измерении массы вещества.

Существует несколько способов проведения гравиметрического анализа. Определяемое вещество удаляют из исследуемой пробы и по разнице в массе рассчитывают содержание определяемого вещества. Таким способом проводят определение влажности сырья или различных видов кулинарной продукции. Например, если масса пробы до высушивания a , масса пробы после высушивания b , то влажность рассчитывается по следующей формуле:
$$w = a - b / a \cdot 100\%$$

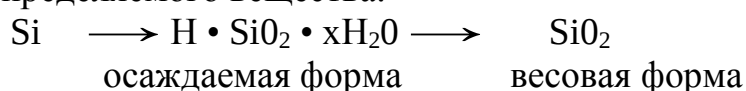
Определяемое вещество полностью выделяют из анализируемой пробы и по его массе проводят расчет. Данный метод применяют для определения зольности продукта. Пусть a — масса пробы, b — масса золы после обугливания, тогда расчет проводят следующим образом:
$$w = b / a \cdot 100\%$$

Гравиметрический анализ начинается со взятия точной навески анализируемой пробы и перевода ее в раствор. Затем, прибавляя соответствующий реактив, получают малорастворимый осадок соединения, содержащего определяемое вещество. Данный осадок называется

осаждаемой формой. Осадок отделяют от раствора фильтрованием, промывают и сушат или прокаливают до постоянного значения массы. Вещество после высушивания или прокаливания называется гравиметрической формой. Если в результате термического воздействия не происходит изменение химической формулы вещества осадка, то осаждаемая и гравиметрическая формы совпадают. Например, это наблюдается при определении содержания Ba^{2+} в виде $BaSO_4$, так как сульфат бария устойчив при достаточно высоких температурах. Если же будем определять Ca^{2+} в виде $CaCO_3$, то осаждаемая и гравиметрическая формы не совпадают, так как при нагревании карбоната кальция происходит следующая реакция: $CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2\uparrow$. Поэтому необходимо убедиться в том, что гравиметрическая форма — это вещество точно известного постоянного состава, не содержащее примесей. Зная навеску анализируемой пробы a , массу осадка (гравиметрической формы) b и его состав, вычисляют содержание определяемого вещества x (обычно в % по массе): $x = b \cdot F \cdot 100/a$, где F — фактор пересчета (аналитический множитель), представляющий собой отношение атомной массы определяемого вещества (или величины, кратной атомной массе) к молекулярной массе соединения в осадке (гравиметрической формы). Наиболее ответственная операция данного метода гравиметрического анализа — получение легко фильтрующегося (по возможности крупнокристаллического) малорастворимого осадка (потеря вещества вследствие его растворимости не должна превышать 0,1 мг), свободного от примесей посторонних веществ, не удаляющихся при сушке или прокаливании.

Требования к осаждаемой форме:

Малая растворимость осаждаемой формы соединения, содержащего определенное вещество, и, как более низкое, содержание в ней определяемого вещества.



Требование к осадку — малая растворимость, т. е. произведение растворимости получаемого осадка Должно быть $< 10^{-8}$. К таким осадкам относятся, например, $AgCl$, $BaSO_4$, $Fe(OH)_3$, Sb_2S_3 .

Структура осадка должна отвечать условиям фильтрования и позволять проводить процесс промывания осадков от примесей с достаточной скоростью. Мелкокристаллические осадки могут пройти через поры фильтра. Наиболее удобны крупнокристаллические осадки, так как они не забивают поры фильтра, имеют слабо развитую поверхность, мало адсорбируют посторонние ионы и легко отмываются от них. Кристаллические осадки образуются из пересыщенных растворов. Чем больше пересыщение, тем больше возникает центров кристаллизации, тем мельче получаются кристаллы. Следовательно, для получения крупных кристаллов раствор не должен быть сильно пересыщенным, должны быть созданы условия, чтобы образующиеся мелкие кристаллы растворялись и за их счет росли крупные.

Этому способствуют нагревание раствора, перемешивание и присутствие веществ, повышающих растворимость осадка. Полученный осадок обычно сразу не фильтруют, а дают ему созреть. Созревание состоит в том, что мелкие кристаллы, обладающие большой суммарной поверхностью, растворяются, создавая местное пересыщение, способствующее росту крупных кристаллов; кроме того, в процессе такой перекристаллизации в раствор переходят примеси, загрязнения, и кристаллы получаются более чистыми. Процесс созревания длится около суток, поэтому, произведя осаждение, осадок следует оставить до следующего занятия, закрыв стакан бумагой или часовым стеклом. Важно, чтобы осаждаемая форма легко переходила в весовую.

Требования к гравиметрической (весовой) форме:

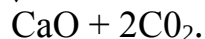
1. Точное соответствие ее состава химической формуле. Если такого соответствия нет, вычисление результатов невозможно.
2. Химическая устойчивость весовой формы.
3. Содержание определяемого в весовой форме должно быть как можно меньшим, тогда погрешности определения меньше скажутся на окончательном результате анализа.
4. Осаждаемая и весовая формы должны быть химически инертными, чтобы не приводить к количественным ошибкам.

Пример: 1) $2\text{AgCl} \longrightarrow 2\text{Ag}^\circ + \text{Cl}_2 \uparrow$;



2) $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \longrightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow + 2\text{HCl}$;

↓



CaO — высокореакционное вещество, это означает, что оно может «захватить» пары воды или углекислый газ: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca(OH)}_2$;
 $\text{CaO} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3$.

Требования, предъявляемые к осадкам, в значительной степени определяют выбор осадителя. Осадок увлекает за собой некоторые ионы, присутствующие в растворе. Обычно осадок полностью отмыть от примесей не удастся, поэтому очень важно, чтобы примеси были летучими и удалялись при прокаливании осадка. Например, осаждение бария ведут раствором серной кислоты, а не раствором Na_2SO_4 , хотя и в том, и в другом случае получился бы осадок BaSO_4 .

Не менее важным является и вопрос о количестве осадителя. Прежде всего оно должно быть достаточным, чтобы образовался осадок. Для этого необходимо, чтобы произведение концентраций ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} превысило величину произведения растворимости. Как только произведение концентраций станет равным произведению растворимости, выпадение осадка прекратится. Обычно для осаждения берут 1,5—2-кратный избыток осадителя, большего избытка брать не следует, так как это может привести к частичному растворению осадка за счет образования комплексных соединений и кислых солей.

Гравиметрический анализ отличается большой точностью: относительная ошибка опыта не превышает 0,1 %, а при особо тщательной работе может быть доведена до 0,02—0,03 %. Недостатки гравиметрического анализа — длительность выполнения и необходимость применения сравнительно больших количеств анализируемой пробы (- 0,5 г).

Техника выполнения гравиметрического анализа

Весы и взвешивание. В зависимости от задачи, стоящей перед аналитиком, используют весы различных типов. Для приближенного взвешивания масс до 1 кг с точностью 0,1 — 0,01 г применяют теххимические весы. Для аналитических работ используют аналитические весы с предельной нагрузкой 100 или 200 г и точностью 0,2 мг. Аналитические весы представляют собой прибор высокой точности, требующий осторожного обращения. Для анализа взвешивают определенную массу вещества, называемую навеской. навески зависит от свойств вещества и методики анализа. Для взвешивания вещество помещают в бюкс — стаканчик с притертой крышкой или на часовое стекло.

Правила взвешивания на аналитических весах:

1. К каждому весам дается свой аналитический равновес.
2. Все взвешивания необходимо проводить на одних и тех же весах и одним и тем же равновесом.
3. Установленные весы нельзя сдвигать с места. После перестановки вновь установить весы по уровню.
4. Нагрузка на весах изменяется только после арретирования (выключения).
5. Взвешиваемый предмет должен находиться в температурном равновесии с весами.
6. Взвешиваемый предмет должен быть сухим и не иметь загрязнений на поверхности.
7. Во время взвешивания открывают только боковые дверцы весов.
8. Нельзя нагружать весы выше их предельной нагрузки.
9. Равновес берут только пинцетом.
10. Равновес помещают в центре чашки.
11. Твердые вещества взвешивают только на часовом стекле, в пробирке или в стаканчике. Жидкости, летучие и гидростатические вещества — в бюксе с закрытой крышкой.
12. Перед взвешиванием на аналитических весах предварительно определяют вес на технических весах с большей нагрузкой.
13. Взвешивают на аналитических весах только сидя.
14. Перед взвешиванием устанавливают нулевую точку весов и уровень.
15. Взвешиваемый предмет помещают на левую чашку весов, а гири на правую.
16. Гири подбирают равномерно, последовательно.
17. Кольцевой равновес подбирают последовательно (сначала десятые, затем сотые).
18. Записывают в журнал массу взвешиваемого вещества, весы выключают.

19. Убирают равновес.
20. Лимфы ставят на нулевое положение.
21. Проверяют нулевую точку весов.

Основные операции гравиметрического анализа

Растворение. Взятую навеску переносят в химический стакан и растворяют, используя в качестве растворителя воду, кислоту или щелочь. Количество растворителя и условия растворения указаны в методиках анализа. Чтобы ускорить растворение, содержимое стакана подогревают и перемешивают стеклянной палочкой.

Осаждение. Цель — перевести определяемую часть анализируемого вещества в химическое соединение, удобное для определения весовым способом. Также необходимо чтобы осаждение происходило количественно, т. е. определяемый ион полностью переходил в осадок. Для этого необходимо соблюдать вышеуказанные требования к осадку. Осаждение ведут, приливая раствор осадителя в стакан с раствором анализируемого вещества при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой. Полноту осаждения определяют после отстаивания осадка и образования над ним прозрачного раствора. К нему осторожно добавляют несколько капель раствора осадителя — отсутствие помутнения указывает на полноту осаждения.

Фильтрование. Цель операции — отделение осадка от раствора, из которого он выпал (маточного раствора). Для фильтрования используют беззольные фильтры — бумажные. Эти фильтры при сгорании образуют так мало золы, что ее массой можно пренебречь. В зависимости от характера осадка используют беззольные фильтры различных марок. Их различают по цвету ленты на упаковке фильтра. Самые плотные (т. е. с наименьшим размером пор) — с синей лентой, фильтры средней плотности — с белой лентой, наименее плотные, быстро фильтрующие — с красной лентой. Бумажный фильтр помещают в стеклянную воронку. Для этого круглый фильтр складывают пополам по диаметру, затем снова пополам и вкладывают в сухую воронку. Затем наполняют фильтр дистиллированной водой и плотно прижимают к воронке. Воронку помещают в кольцо, укрепленное на штативе. Под воронку помещают стакан. Фильтрацию ведут, декантируя жидкость: сливают на фильтр по стеклянной палочке отстоявшуюся жидкость, не взмучивая осадок. Когда почти весь раствор слит, добавляют 50—70 мл промывной жидкости, перемешивают осадок, дают ему отстояться и вновь декантируют. Декантацию повторяют 2—3 раза и наконец сливают на фильтр жидкость вместе с осадком. Стакан споласкивают 2—3 раза маленькими порциями промывной жидкости и сливают на фильтр. Затем ополаскивают стеклянную палочку, по которой сливали осадок. При этом недопустима потеря частиц осадка — он должен быть перенесен на фильтр количественно. Фильтрацию продолжают до тех пор, пока с носика воронки не перестанут стекать капли жидкости. После этого струей жидкости из промывалки ополаскивают верхний край фильтра, смывая осадок в нижнюю

часть фильтра. Основное правило фильтрации и промывки: наливать на фильтр новую порцию только после того, как полностью отфильтровалась предыдущая. По окончании делают пробу на полноту протекания промывки, т. е. на отсутствие в жидкости, стекающей с воронки, отмываемого вещества. Например, для проверки на полноту отмывания сульфат-ионов к нескольким каплям жидкости, стекающей с воронки, добавляют каплю раствора хлорида бария. Отсутствие помутнения указывает на окончание промывки. Далее воронку с осадком накрывают листом фильтрованной бумаги, смоченной дистиллированной водой, плотно прижимают бумагу к краям воронки и помещают в сушильный шкаф. После подсушивания фильтр с осадком количественно переносят в прокаленный и взвешенный фарфоровый тигель.

Прокаливание осадка. После фильтрации и промывки на фильтре находится чистый осадок. Чтобы узнать его массу, в большинстве случаев фильтр сжигают, а осадок подсушивают и прокаливают. Прокаливание ведут в фарфоровых тиглях. Тигель предварительно прокаливают до постоянной массы в тех же условиях, в которых будет прокаливаться осадок. Фильтр с подсушенным осадком осторожно отделяют от воронки, стеклянным шпателем осторожно загибают края фильтра, так чтобы осадок оказался внутри фильтра, и переносят в тигель. Тигель с осадком помещают в специальный фарфоровый треугольник, положенный на кольцо штатива, и газовой горелкой нагревают тигель таким образом, чтобы фильтр постепенно обуглился.

Тигель с обугленным фильтром и осадком помещают в муфельную печь, отрегулированную на заданную температуру, и прокаливают в течение 2 ч. Затем тигельными щипцами вынимают тигель и ставят его в эксикатор, который защищает содержимое тигля от влаги воздуха. В эксикаторе тигель постепенно охлаждается до комнатной температуры. Его взвешивают, затем снова ставят в муфель, прокаливают еще 20—30 мин, охлаждают и взвешивают; если масса при двух последовательных взвешиваниях различается не более чем на 0,0002 г, прокаливание закончено. Осадок прокален до постоянной массы.

Титриметрический анализ

Индикаторы

Индикаторы — вещества, которые дают возможность установить конечную точку титрования.

Различают *внутренние* и *внешние индикаторы*. Часто индикатор вводят в титруемый раствор. В процессе титрования он всё время там находится. Такая индикация называется *внутренней*. Иногда во время титрования отбирают каплю титруемого раствора и помещают её на индикаторную бумагу или фильтровальную бумагу, пропитанную раствором индикатора, а также смешивают каплю титруемого раствора с каплей индикатора на часовом стекле. Такая индикация называется *внешней*.

Различают *обратимые* и *необратимые индикаторы*.

Индикатор может представлять собой обратимую систему, изменяющуюся в ту или иную сторону по мере изменения того или иного физико-химического параметра (например, рН раствора, окислительно-восстановительного потенциала и т.д.). Это **обратимые индикаторы**.

Пример. Индикаторы, применяемые в методе нейтрализации, способны менять свою окраску практически любое число раз по мере изменения рН в сторону кислотной или щелочной реакции.

Необратимые индикаторы – индикаторы, с помощью которых можно наблюдать конечную точку титрования только один раз, что обусловлено необратимым изменением химического состава и строения индикатора.

Пример. Окислительно-восстановительные индикаторы, которые в процессе окисления-восстановления подвергаются химическому разрушению.

В ряде случаев роль индикатора выполняет одно из веществ, принимающих участие в реакции или образующихся в ходе титрования.

Пример. Титрование тиосульфатом натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) перманганата калия (KMnO_4), избыток которого окрашивает титруемый раствор в малиновый цвет.

Пример. Титрование броматом в кислой среде, сопровождающееся при избытке бромата выделением свободного брома, окрашенного в желто-бурый цвет.

Классификация индикаторов

В зависимости от типа используемой при титровании реакции индикаторы делят на:

Кисотно-основные, реагирующие на изменение рН раствора. Используются в методах нейтрализации и колориметрии для определения рН среды (фенолфталеин, метилоранж и др.).

Окислительно-восстановительные (ред-окс) индикаторы, реагирующие на изменение окислительно-восстановительного потенциала системы. Используются в реакциях окисления-восстановления (дифениламин, азокрасители и др.).

Комплексонометрические индикаторы, представляющие собой органические красители, образующие с катионами окрашенные комплексные соединения (металл-индикаторы), разрушающиеся под действием титранта. С изменением окраски. Используются в методах комплексообразования. К ним относятся: эриохром черный Т, ксиленоловый оранжевый и др.

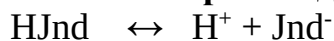
Адсорбционные индикаторы, реагирующие на изменение концентрации ионов, осаждаемых в виде малорастворимых соединений, например, при изменении концентрации Cl^- , осаждаемого в виде AgCl . Примерами таких индикаторов служат: флуоресцеин, эозин и др.

Известны также: **радиоактивные, хемилюминесцентные** и др. индикаторы.

Кисотно-основные индикаторы

Представляют собой органические вещества, слабые электролиты, обладающие кислыми или основными свойствами.

Ионная теория индикаторов



кислота основание (акцептор протона)

(донор протона)



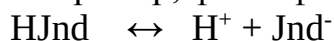
ионная форма индикатора (анион)

↓
молекулярная
форма молекул

Окраска кислотной формы индикаторов отличается от окраски основной формы.

Вещество представляется нам окрашенным, если оно отражает часть лучей видимой области спектра ($\lambda = 400 - 750 \text{ нм}$). Белым является вещество, отражающее все лучи видимой области спектра. Черное вещество поглощает все лучи видимой области спектра. Цветное вещество избирательно поглощает часть лучей.

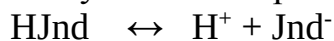
Например, фенолфталеин, являющийся слабой кислотой ($pK = 9,2$):



бесцветная красная
форма форма

В нейтральном растворе равновесие сдвинуто влево, молекулярная форма индикатора преобладает над ионной – поэтому раствор бесцветный.

В случае метилоранжа, являющегося сильной кислотой ($pK = 3,7$):



красная желтая
форма форма

В нейтральном и щелочном растворах преобладает желтая ионная форма, в сильно кислом – красная молекулярная форма индикатора.

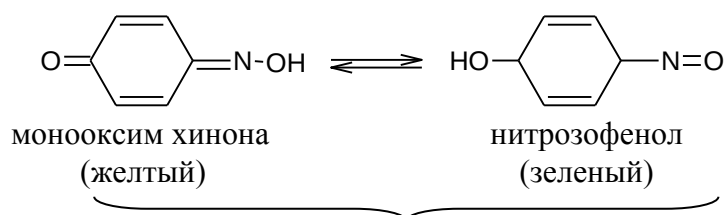
Константа электролитической диссоциации индикатора выражается следующим образом:

$$K_{\text{инд}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{HJnd}]}$$

Переход одной окраски, присущей молекулярной форме кислотно-основного индикатора, в другую, свойственную его ионной форме, происходит под влиянием H^+ или OH^- ионов, т.е. зависит от pH.

Хромофорная теория индикаторов

Согласно этой теории, изменение окраски индикаторов связано с изменением структуры их молекул, внутримолекулярной перегруппировкой под действием H^+ и OH^- ионов.



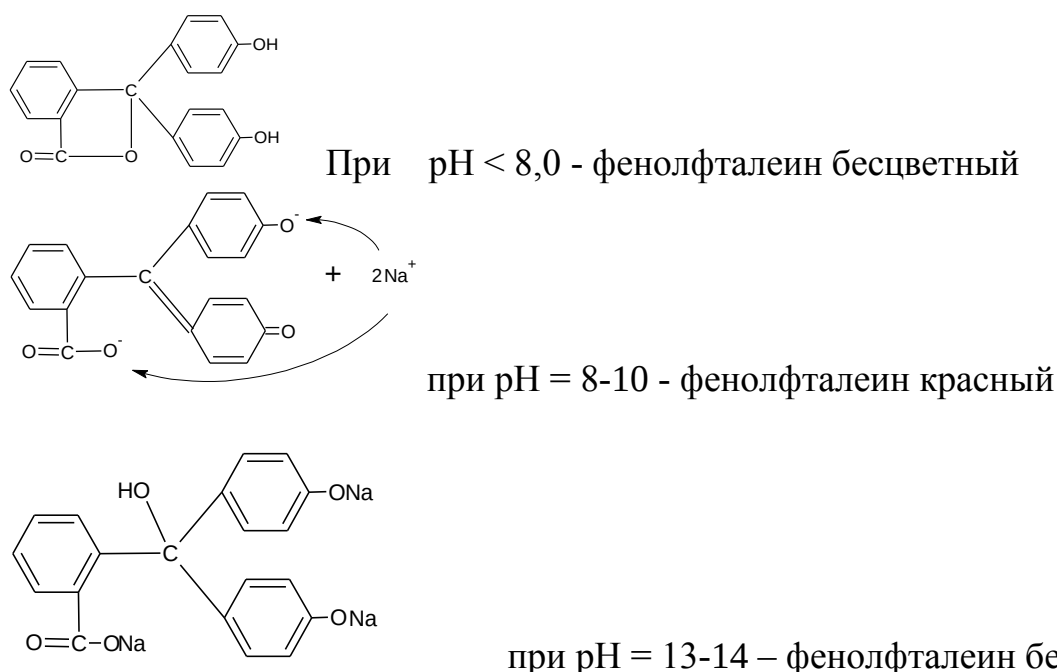
2 различные таутомерные формы одного соединения

Цветность органических соединений обусловлена наличием хромофорных групп: $-N=N-$, $-NO_2$, $-NO$, $=C=C=$, $=C=O$ и др.

Т.о., изменение окраски индикатора происходит в том случае, если появляются или исчезают хромофорные группы, а также, когда появляются вместо одних хромофорных групп другие. Если хромофорные группы превращаются в нехромофорные, окраска исчезает.

Существует комбинированный вариант этих двух теорий : ионно-хромофорная теория индикаторов.

Пример.



Интервал перехода индикаторов

pT – показатель титрования – это опытное значение pH титруемого раствора, при котором наблюдается наиболее резкое изменение окраски индикатора, свидетельствующее об окончании титрования.

Цвет водного раствора индикатора определяется соотношением его молекулярной и ионной форм, отличающихся различной окраской и зависит от $[H^+]$.

Существуют **индивидуальные**, **универсальные** и **смешанные** индикаторы. Универсальные индикаторы изменяют окраску при различных значениях pH на всем протяжении шкалы pH. Примерами смешанных индикаторов являются:

метилловый красный + бромкрезоловый зеленый, $pT = 4,3$, переход окраски из оранжевого в сине-зеленый;

фенолфталеин + тимоловый синий, $pT = 9,0$, изменение окраски из желтой в красно-фиолетовую;

тимолфталейн+ ализариновый желтый, $pT = 10,2$, изменение окраски из желтой в фиолетовую.

Таблица3.

Интервалы перехода окраски индикаторов

Индикатор	Интервал перехода pH	pT	окраска	
			В кислой среде, молекулярная форма	В щелочной среде, ионная форма
Метиловый оранжевый	3,1 – 4,4	4	красный	желтый
Метиловый красный	4,4 – 6,2	5	красный	желтый
Лакмус	5,0 – 8,0	7	красный	синий
Фенолфталеин	8,0 – 10,0	9	бесцветный	красный
Тимолфталейн	9,4 – 10,6	10	бесцветный	синий
Ализариновый желтый	10,0 – 12,0	11	желтый	сиреневый

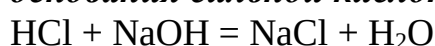
Выбор индикатора

Сначала вычисляют область pH раствора, в которой наблюдается скачок pH, а затем подбирают такой индикатор, у которого интервал перехода окраски совпадал бы с вычисленным значением pH.

Пример. Если $pH = 6$ в точке эквивалентности, то подходящими индикаторами являются метиловый красный (4,4 – 6,2) и лакмус (5,0 – 8,0).

Выбор индикатора проводят в зависимости от типа титрования:

а) **титрование сильной кислоты сильным основанием или сильного основания сильной кислотой.**

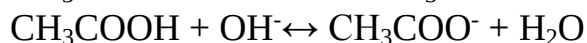
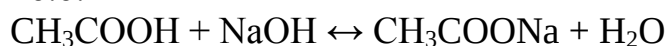


$[H^+] = [OH^-]$ в точке эквивалентности

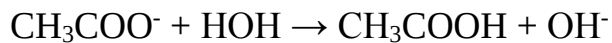
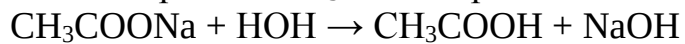
Лакмус (5,0 – 8,0) при $pH < 7,0$ - красный, при $pH > 7,0$ - синий.

Из анализа кривых титрования скачок $pH = 4,3 - 9,7$. Предпочтение отдается таким индикаторам, как метиловый оранжевый, лакмус, метиловый красный, фенолфталеин.

б) **титрование слабой кислоты сильным основанием**, скачок $pH = 7,74 - 10,0$.



Из-за гидролиза CH_3COONa равновесие сдвигается влево.



В т.э. $[CH_3COO^-] = [OH^-]$

Фенолфталеин (8,0 – 10,0) при $pH < 7,0$ – бесцветный, $pH > 7,0$ – красный.

В этом интервале можно использовать феноловый красный, фенолфталеин, тимолфталеин. Нельзя использовать метилоранж с интервалом перехода в кислой области.

в) **титрование слабого основания сильной кислотой**, скачок $pH = 6,26 - 4,0$. Нельзя использовать индикаторы типа фенолфталеина, работающие в щелочной области перехода окраски. Предпочтение отдается метиловому красному, метиловому оранжевому.

г) **титрование многоосновных кислот или многокислотных оснований**. Нейтрализация происходит в несколько ступеней. Для выбора индикатора рассчитывают pH для каждой точки эквивалентности.

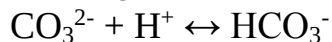
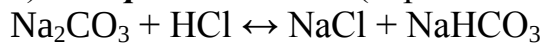
Пример. Титрование фосфорной кислоты H_3PO_4 происходит в три ступени:

$pH_I = 4,33$ титрование до NaH_2PO_4 , индикатор - метиловый оранжевый

$pH_{II} = 9,57$ титрование до Na_2HPO_4 , индикатор – фенолфталеин

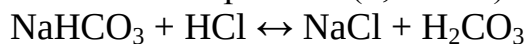
$pH_{III} = 12,72$ титрование до Na_3PO_4 , индикатор – тимоловый голубой

е) **титрование соды** (карбоната натрия)



В точке эквивалентности $[CO_3^{2-}] = [H^+]$

Метиловый красный (4,4 – 6,2) при $pH < 7,0$ – красный, $pH > 7,0$ - желтый



В точке эквивалентности $[HCO_3^-] = [H^+]$

Метиловый оранжевый (3,1 – 4,4) при $pH < 7,0$ – красный, $pH > 7,0$ - желтый

Требования к реакциям, лежащим в основе

титриметрических методов анализа

Взаимодействие титранта с определяемым веществом должно соответствовать стехиометрическому уравнению реакции. Титрант должен расходоваться только на реакцию с определяемым веществом. В свою очередь, определяемое вещество должно реагировать только с титрантом и не взаимодействовать, например, с кислородом воздуха.

Реакция должна протекать количественно, т.е. константа равновесия реакции титрования должна быть велика.

Реакция должна протекать с большой скоростью.

Должен быть способ определения конца титрования.

Раствор титранта должен быть стандартизован.

NB! Т.о., наиболее важными являются выбор индикатора и стандартизация раствора титранта.

Стандартизация раствора титранта

Под стандартизацией раствора титранта имеют в виду установление его точной концентрации с относительной погрешностью, обычно не превышающей $\pm 0,1 \%$. Обязательным условием этой процедуры является высокая точность определения концентрации титранта.

Различают:

**приготовленные
установленные растворы** титрантов.

Приготовленные растворы получают путем растворения точной навески тщательно очищенного исходного вещества в определенном объеме воды или другого растворителя (например, раствор NaCl , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Однако многие растворы таким путем приготовить нельзя, в том числе, NaOH , KMnO_4 . В таких случаях готовят раствор титранта приблизительной концентрации, а потом его стандартизуют, т. е. устанавливают концентрацию с необходимой точностью. Такие **растворы** называют **установленными**. Для **стандартизации титрантов** применяют специальные установочные вещества, так называемые **первичные стандарты**.

Первичные стандарты – вещества, имеющие состав, точно отвечающий химической формуле. Они должны удовлетворять следующим требованиям: быть устойчивы на воздухе и иметь, по возможности, большую молярную массу эквивалента;

быть доступными, легко очищаться от примесей;

реакция вещества титранта с установочным веществом должна протекать быстро, количественно и стехиометрически.

Растворы NaOH и KOH часто стандартизуют по дифталату калия $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ или дигидрату щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Растворы HCl и H_2SO_4 стандартизуют по карбонату натрия Na_2CO_3 или декагидрату тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

Растворы KMnO_4 – по оксалату натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Иногда для стандартизации используют вторичные стандарты. В качестве вторичных стандартов выступают титрованные растворы веществ, способных взаимодействовать с титрантом. Например, стандартизацию раствора HCl можно сделать по титрованному раствору NaOH .

Основное правило, которое необходимо помнить: стандартизация титранта и последующее выполнение анализа необходимо проводить в одних и тех же условиях, а для стандартизации использовать то же вещество, которое будет анализироваться в дальнейшем.

Стандартные растворы готовят в мерных колбах из фиксаналов, которые содержат точно фиксированное количество вещества, обычно 0,1 моль эквивалента.

При стандартизации растворов используют: 1) метод отдельных навесок; 2) метод пипетирования.

Метод отдельных навесок

Рассчитывают массу навески стандартного вещества при условии, что расход титранта на её титрование составляет не более 20 мл. На аналитических весах взвешивают в бюксах три навески, которые могут отличаться от рассчитанной на $\pm 10 \%$. Затем их переносят точно в конические колбы для титрования, добавляют индикатор и титруют. Рассчитывают молярную концентрацию титранта для каждой навески стандартного вещества и расхождение между наибольшим и наименьшим

результатами. Если расхождение не превышает 0.2 – 0.3 %, то берут среднее значение из всех трех результатов. В случае большего расхождения взвешивают еще одну навеску стандартного вещества, титруют её, находят четвертый результат и снова проверяют сходимость значений молярной концентрации

Метод пипетирования

При стандартизации растворов этим методом рассчитывают навеску стандартного вещества, необходимую для приготовления заданного объема раствора первичного стандарта с концентрацией, как правило, близкой к молярной концентрации титранта. Взвешенную на аналитических весах навеску твердого вещества количественно переносят в мерную колбу, растворяют, тщательно перемешивая. Аликвоту полученного раствора отбирают пипеткой, предварительно промытой этим раствором, в коническую колбу для титрования и титруют стандартизуемым раствором. **Аликвота** – порция вещества, содержащаяся в растворе, отобранном с помощью пипетки.

При стандартизации раствора титрование проводят не менее трех раз. Если объемы, затраченные на титрование, совпадают между собой в пределах 0,2 – 0,3 %, то берут из них среднее значение и рассчитывают молярную концентрацию титранта. В случае большего расхождения проводят повторное титрование.

Для приготовления стандартных растворов используют также **«фиксаналы»** (стандарт-титры). Фиксанал представляет собой стеклянную или пластиковую ампулу, содержащую точную навеску стандартного твердого вещества (или определенный объем титрованного раствора), необходимую для приготовления 1 литра точно 0.1 N раствора.

Кривые титрования

Кривые титрования являются важной характеристикой титриметрического метода. Они показывают графическую зависимость логарифма концентрации участника реакции, протекающей при титровании, или какого-то свойства раствора от объема добавленного титранта (или от степени оттитрованности). Например, для реакции кислотно-основного титрования: pH – V (объем титранта).

Кривая титрования служит для подбора индикатора, который позволит определить т.э. и т.к.т.

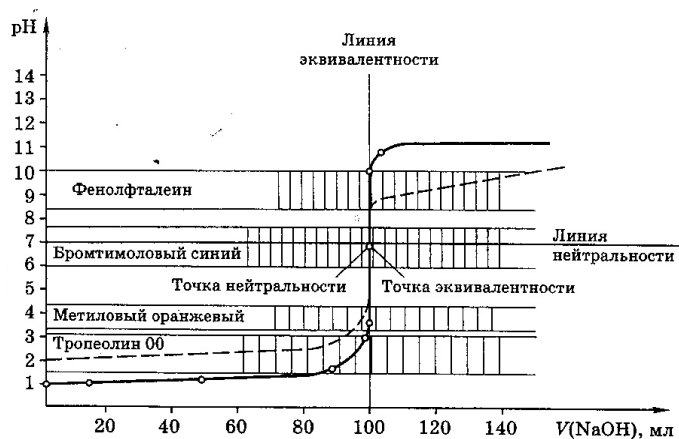


Рис 1. Кривая титрования 100,0 мл 0,1М HCl 0,1М раствором NaOH

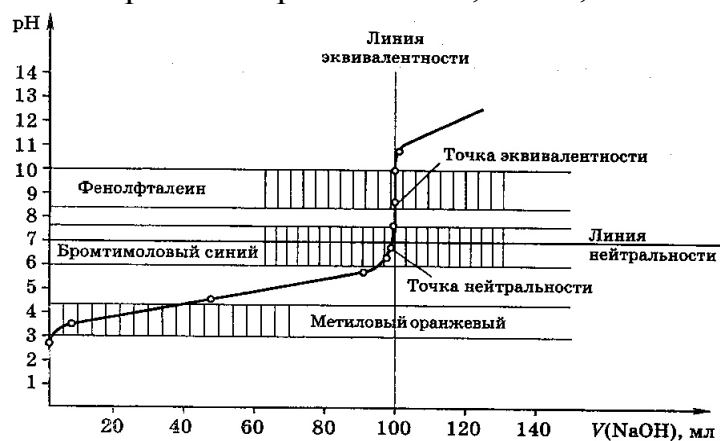


Рис 2. Кривая титрования 100,0 мл 0,1М CH_3COOH 0,1М раствором NaOH

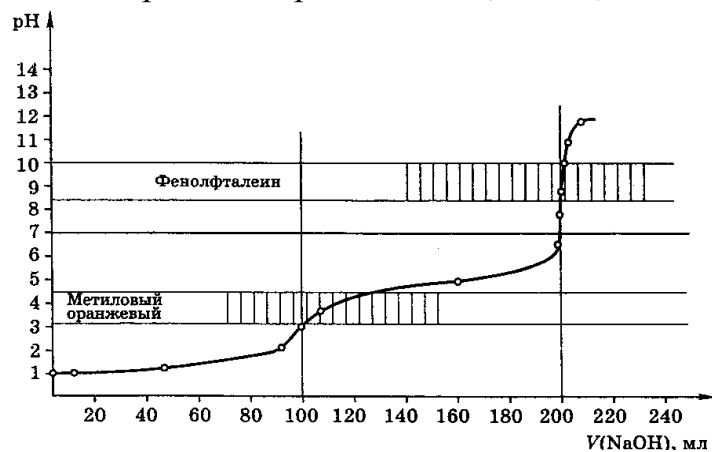


Рис 3. Кривая титрования смеси 0,1М HCl и 0,1М CH_3COOH 0,1М раствором NaOH

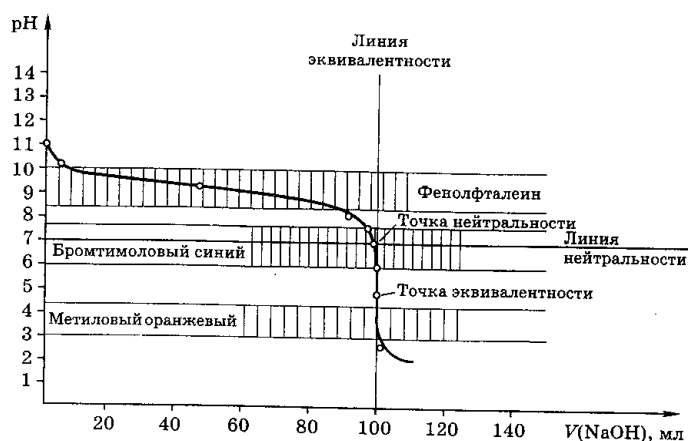


Рис 4. Кривая титрования 100,0 мл 0,1М NH_3 0,1М раствором HCl

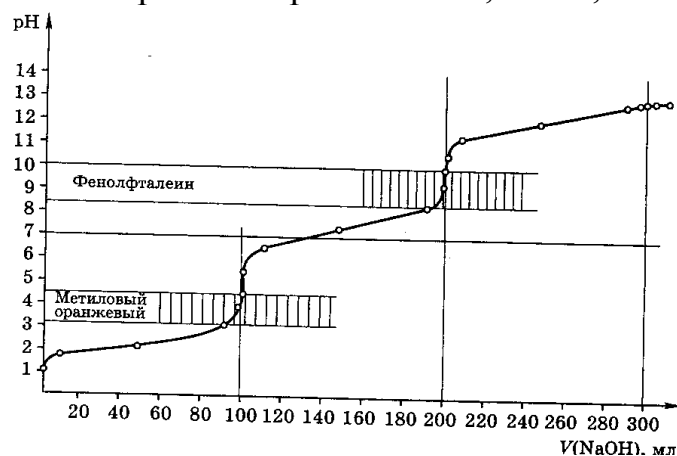


Рис 5. Кривая титрования 100,0мл 0,1М H_3PO_4 0,1М раствором NaOH

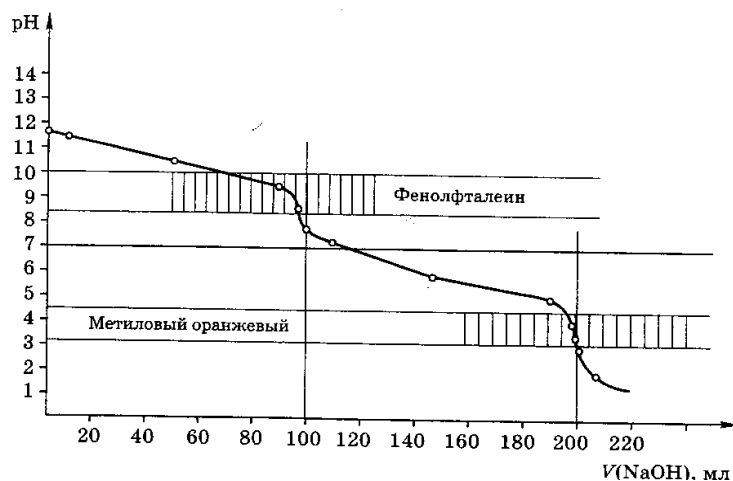


Рис 6. Кривая титрования 100,0мл 0,1М Na_2CO_3 0,1М раствором HCl

Основные приемы титриметрических определений

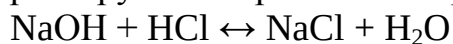
Различают:

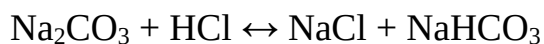
Прямое титрование

Обратное титрование (титрование по остатку, титрование избытка)

Титрование по замещению или титрование заестителя.

При **прямом титровании** определяемое вещество непосредственно реагирует с титрантом. Например, титрование кислоты основанием.





В случае **обратного титрования** используют 2 титрованных рабочих раствора: основной и вспомогательный. Сначала к анализируемому раствору добавляют заведомо известный избыток одного титрованного раствора, а затем не вступивший в реакцию остаток этого раствора оттитровывают другим стандартным раствором. Метод используется когда:

прямое титрование невозможно;

анализируемое вещество малорастворимо;

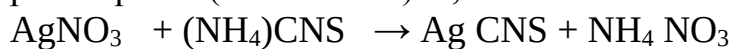
анализируемое вещество неустойчиво.

Пример 1. Определение хлорид-ионов в растворах.



рабочий 1-ый титрант

раствор (с избытком) $V, \text{мл}$

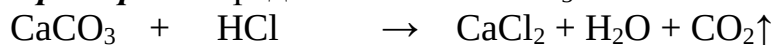


избыток 2-ой титрант

$V_1, \text{мл}$

$(V - V_1)$ – количество мл AgNO_3 , пошедшее на титрование Cl^-

Пример 2. Определение ионов CO_3^{2-} в известняке CaCO_3 .



твердый с избытком, $V, \text{мл}$



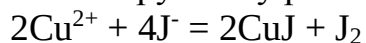
избыток

$V_1, \text{мл}$

$(V - V_1)$ – количество мл HCl , пошедшей на титрование CaCO_3

Пример 3. Титрование солей аммония NH_4^+ щелочью в водном растворе практически не проводят из-за трудности установления т.э.. В этом случае к анализируемому раствору соли NH_4^+ добавляют избыток раствора NaOH . Остаточное количество гидроксида натрия оттитровывают кислотой.

При титровании заместителя или титровании по замещению к определяемому веществу добавляют специальный реагент, вступающий с ним в реакцию. Один из продуктов взаимодействия оттитровывают рабочим раствором. Например, при иодометрическом определении меди к анализируемому раствору добавляют избыток KJ . Происходит реакция:



Выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом натрия.

Основные методы титриметрического анализа

В титриметрическом анализе используются реакции различного типа: кислотно-основного взаимодействия, комплексообразования, окисления-восстановления, осаждения, ионного обмена и другие, удовлетворяющие перечисленным выше требованиям, предъявляемым к титриметрическим реакциям.

Отдельные титриметрические методы получили название по типу основной реакции, протекающей при титриметрическом титровании или по названию

титранта (аргентометрия – титрант: раствор AgNO_3 , перманганатометрия – титрант: раствор KMnO_4).

По способу фиксирования точки эквивалентности выделяют следующие методы титрования:

с цветной индикацией;

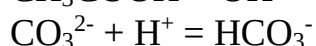
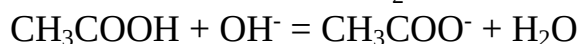
потенциометрического титрования;

кондуктометрического титрования;

фотометрического титрования.

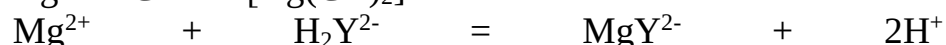
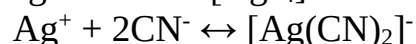
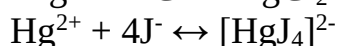
При классификации по типу основной реакции, протекающей при титровании, различают:

методы кислотно-основного взаимодействия, связанного с процессом передачи протона:



Т.э. фиксируется кислотно-основным индикатором.

методы комплексообразования, использующие реакции образования комплексных соединений:



компексонометрия

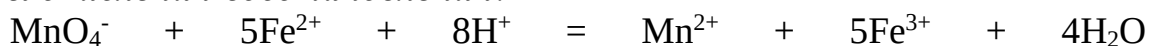
методы осаждения, основанные на реакциях образования малорастворимых соединений:



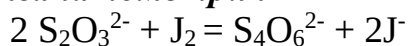
аргентометрия

меркурометрия

методы окисления-восстановления:



перманганатометрия



иодометрия

Т.э. фиксируется с помощью окислительно-восстановительных индикаторов.

Для каждого из указанных методов есть свои особенности:

приготовление и свойства рабочих растворов; виды кривых титрования;

погрешности определения; способы фиксации т.э.; практическое применение.

Погрешности титрования

При титровании возможны случайные погрешности, которые связаны с измерением объема и массы навески, и систематические, связанные с несовпадением точки эквивалентности и точки конца титрования. **Случайные погрешности** обрабатываются по законам математической статистики. **Систематические погрешности** могут быть положительными (перетитрование) и отрицательными (недотитрование). Оценку систематической погрешности проводят расчетным способом. Её величина обычно колеблется от сотых до нескольких десятых процента в зависимости

от природы, концентрации титранта, титруемого вещества и интервала перехода индикатора (значение pT). Однако при неправильном выборе индикатора величина систематической погрешности может составить целые проценты.

Для уменьшения систематической погрешности рекомендуется использовать контрольный раствор, называемый также «холостым» или «свидетелем».

Расчет результатов и погрешности прямого титрования при титровании всего раствора или его аликвоты

Для случая титрования раствора соляной кислоты раствором гидроксида натрия такой расчет выглядит следующим образом.

Известны концентрация (молярная концентрация эквивалентов) и объем гидроксида натрия, пошедший на титрование пробы соляной кислоты. **В точке эквивалентности количество вещества HCl = количеству вещества $NaOH$, т.е. $n(HCl) = n(NaOH)$.**

$$n(NaOH) = \frac{C_N(NaOH) \cdot V(NaOH)}{1000}$$

$$n(HCl) = \frac{C_N(HCl) \cdot V(HCl)}{1000}$$

$C_N(NaOH) \cdot V(NaOH) = C_N(HCl) \cdot V(HCl)$ или в общем виде $C_{N1} \cdot V_1 = C_{N2} \cdot V_2$ (NB!! Количество вещества при разбавлении не меняется)

Это уравнение позволяет рассчитать любую из 4-х величин, если известны другие.

$$m(HCl) = n(HCl) \cdot M_{\text{экр}} HCl = \frac{C_N(NaOH) \cdot V(NaOH)}{1000} \cdot M_{\text{экр}} HCl \quad (1)$$

Например, на титрование **раствора** соляной кислоты было израсходовано 22,52 мл $NaOH$ с концентрацией $C_N(NaOH) = 0,1048$ моль экв/л. Тогда массу HCl в растворе можно вычислить следующим образом:

$$m(HCl) = \frac{0,1048 \cdot 22,52}{1000} \cdot 36,461 = 0,08605 \text{ г (4 значащие цифры после запятой)}$$

Уравнение (1) используют для определения погрешности прямого титриметрического анализа.

$$S_m/m = \sqrt{(S_c/c)^2 + (S_v/V)^2 + (S_M/M)^2} = \sqrt{(0,0002/0,1)^2 + (0,02/20)^2 + 0} = 2,2 \cdot 10^{-3} = 0,22\%$$

При работе с 0,1N растворами абсолютная погрешность установления молярной концентрации эквивалента титранта S_c не превышает $\pm 0,0002$, погрешность измерения объема титранта S_v по обычной бюретке составляет $< 0,02$ мл, а погрешность в величине молярной массы эквивалента S_M мала.

Если титруют не весь раствор гидроксида натрия, а аликвоты, то результат рассчитывают по формуле:

$$m(\text{HCl}) = n(\text{HCl}) \cdot M_{\text{экв HCl}} = \frac{C_{\text{N}}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}} \cdot M_{\text{экв HCl}}$$

$V_{\text{к}}, V_{\text{п}}$ – объемы мерной колбы и пипетки соответственно

$$S_{\text{м}}/m = \sqrt{(S_{\text{с}}/c)^2 + (S_{\text{V}}/V)^2 + (S_{\text{к}}/V_{\text{к}})^2 + (S_{\text{п}}/V_{\text{п}})^2} =$$

$$= \sqrt{(0,0002/0,1)^2 + (0,02/20)^2 + (0,05/100)^2 + (0,03/20)^2} = 2,7 \cdot 10^{-3} = 0,27\%$$

Погрешность в определении от объема мерной колбы вместимостью 100 мл составляет $\pm 0,05$ мл, а пипетки $\pm 0,03$ мл.

Теоретические основы титриметрического анализа

Количественный анализ – решает задачу определения содержания (количества или концентрации) того или иного компонента в анализируемом объекте.

Методы количественного анализа

1. *Химические* – позволяют определить составную часть объекта, заставляя участвовать в химической реакции. О ее количестве судят по количеству продукта реакции (весовой метод) или по количеству затраченных реактивов (объемный метод).

2. *Инструментальные (требуют применения приборов):*

физические – о количестве вещества судят по какому-либо физическому свойству;

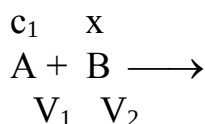
физико-химические – о количестве вещества судят по изменению физико-химического свойства при проведении химической реакции.

Титриметрический (объемный) анализ

Сущность метода – измеряется объем реактива с точно известной концентрацией, затрачиваемый на реакцию с исследуемым компонентом.

Следовательно:

1. Объемный анализ основан на химическом взаимодействии двух веществ, находящихся в растворенном состоянии:



2. Для определения концентрации одного из веществ в растворе необходимо:

– знать точную концентрацию другого вещества;
– измерить точные объемы растворов реагирующих веществ в момент, когда эти вещества прореагируют полностью, согласно уравнению реакции; для этого добавление одного раствора к другому ведут постепенно, маленькими порциями.

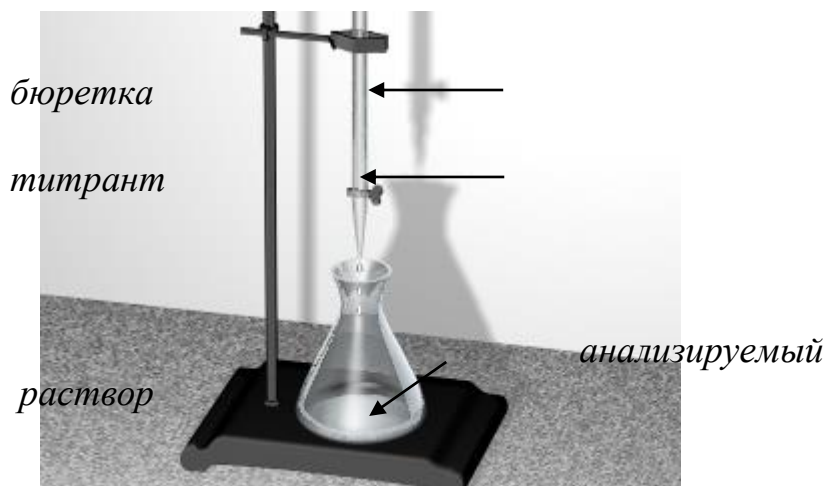
3. На основании закона эквивалентов вычисляют неизвестную концентрацию.

Титрованный раствор – раствор с точно известной концентрацией (титрант).

Титрование – основная операция в объемном анализе – последовательное добавление в исследуемый раствор, находящийся в конической колбе, раствора титранта из специального измерительного прибора – бюретки. Момент окончания реакции называют *точкой эквивалентности*.

Способы ее фиксирования

1. По изменению цвета раствора титранта или специальных веществ – индикаторов.
2. По выпадению осадка или по изменению его цвета.
3. По изменению физико-химических свойств (электропроводности, потенциала электрода, светопоглощения и др).



Требования к реакциям в объемном анализе

1. Возможность фиксирования точки эквивалентности.
2. Реакция должна идти быстро и быть практически необратимой.
3. Не должны протекать побочные процессы, т.е. титрант должен расходоваться только на реакцию с определяемым веществом.

Методы титриметрического анализа (классификация по характеру реакции)

1. *Метод нейтрализации* – основан на реакции нейтрализации:



Определяют количество кислот, оснований, солей, подвергающихся гидролизу, и любых веществ, реагирующих с кислотами и основаниями.

2. *Метод оксидиметрии* – основан на окислительно-восстановительных реакциях (перманганатометрия, иодометрия, броматометрия и др.).
3. *Метод осаждения* – основан на реакциях, сопровождающихся образованием осадка (аргентометрия, тиоцианатометрия).
4. *Метод комплексонометрии* – основан на реакциях образования комплексных соединений (комплексометрия).

Условия, необходимые для выполнения объемного анализа.

1. Растворы с точно известной концентрацией.
2. Мерная посуда для измерения объемов растворов.
3. Индикаторы или приборы для фиксирования точки эквивалентности.

Основные виды концентраций в объемном анализе

Титр (Т, г/мл) – масса вещества, содержащегося в 1 мл раствора.

Молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация, $C(1/z X)$ или C_n , моль/л) – количество вещества эквивалента в 1 литре раствора.

РАСТВОРЫ С ТОЧНОЙ ИЗВЕСТНОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ

1. Стандартные (приготовленные) – готовят по точной навеске вещества путем растворения в мерной колбе.

Концентрацию рассчитывают по формуле: $T = m/V$.

Стандартные (исходные) вещества для приготовления таких растворов должны отвечать следующим требованиям:

1. Химически чистые или можно легко очистить.
2. Строго соответствуют химической формуле.
3. Устойчивы при хранении в сухом и растворенном виде.
4. Хорошо растворимы в воде.
5. Желательна большая молярная масса эквивалента.

Таким требованиям отвечают: щавелевая кислота $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, сода Na_2CO_3 , тетраборат натрия $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, K_2CO_3 , $K_2Cr_2O_7$ и др.

2. Стандартизированные (установленные) – точную концентрацию которых устанавливают с помощью стандартных растворов.

Готовят раствор приблизительной концентрации, а затем определяют точную концентрацию путем титрования приготовленным раствором.

3. Из фиксаналов – количество вещества эквивалента в стеклянной ампуле растворяют в объеме мерной колбы.

МЕРНАЯ ПОСУДА, ПРИМЕНЯЕМАЯ В ОБЪЕМНОМ АНАЛИЗЕ

Мерные колбы – плоскодонные колбы с узкой длинной шейкой, на которую нанесена метка в виде кольца. Служат для приготовления растворов с точно известной концентрацией и точным объемом.

Пипетки – стеклянные градуированные трубки, иногда с расширением в середине. Предназначены для переноса точного объема раствора в колбу для титрования.

Бюретки – цилиндрические градуированные трубки с краном или резиновым затвором. Предназначены для измерения объемов растворов, идущих на титрование.

Основные расчетные формулы

При вычислении используются следующие обозначения и единицы измерения:

T – титр раствора, г/мл;

m – масса вещества в растворе, г;

V – объем раствора, мл;

$C(1/z X)$ – молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация), моль/л;

$1/z \cdot M(X)$ – молярная масса эквивалента, г/моль;

n – число моль эквивалентов.

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

$$T = \frac{m}{V} = \frac{C(1/z \cdot X) \cdot 1/z \cdot M(X)}{1000}$$

$$n = \frac{m}{1/z \cdot M(X)} = \frac{C(1/z \cdot X) \cdot V}{1000} = \frac{T \cdot V}{1/z \cdot M(X)}$$

$$m = n \cdot 1/z \cdot M(X) = \frac{C(1/z \cdot X) \cdot 1/z \cdot M(X) \cdot V}{1000} = T \cdot V$$

Погрешности анализа и точность вычислений

Погрешностью измерения называют отклонение результата измерения от истинного значения измеряемой величины.

Погрешность анализа равна $\Delta x = (x_{\text{эксп}} - x_{\text{ист}})$, где Δx – абсолютная погрешность; $x_{\text{эксп}}$ – результат анализа; $x_{\text{ист}}$ – истинное содержание анализируемого компонента в пробе.

Относительной погрешностью измерения называется отношение абсолютной погрешности к истинному значению измеряемой величины

$$\delta = \frac{\Delta x}{x_{\text{ист}}} \cdot 100\% = \frac{x_{\text{эксп}} - x_{\text{ист}}}{x_{\text{ист}}} \cdot 100\%$$

Систематической погрешностью называют постоянную по знаку и величине погрешность измерения. Систематическая погрешность или только занижает или только завышает результат. Её можно предусмотреть или устранить.

Погрешности, которые изменяются при повторных измерениях случайным образом, называются *случайными*. Их нельзя устранить, можно только уменьшить, увеличив число параллельных измерений.

Грубые погрешности, искажающие результат, называют *промахами* (разлив раствора, просыпание навески и т.п.).

При выполнении расчётов следует учитывать следующие математические **правила**. Результат анализа – приближённое число, содержащее несколько цифр. Количество цифр определяется целями анализа. Если точность анализа не оговаривается заранее, то следует иметь в виду, что **концентрация вычисляется до четвёртой значащей цифры после запятой, масса – до четвёртого знака после запятой, процентное содержание (массовая доля) – до сотых долей**.

Значащими цифрами являются все цифры, отличные от нуля. Сам нуль является значащим, если он расположен между значащими цифрами или после них. Например, в числах 5,2304 и 1,3710 – нули значимы, а в числе 0,0643 – незначимы.

Каждый результат не может быть точнее, чем это позволяют измерительные приборы, и математическими расчётами точность анализа повысить нельзя. Лишние цифры рекомендуется округлять по следующим правилам.

1. Если последняя цифра ≤ 4 , то её отбрасывают, а если она > 5 , то прибавляют единицу к предыдущей цифре. Когда последняя цифра 5, то её отбрасывают, если перед ней стоит чётная цифра; и прибавляют единицу к

предыдущей цифре, если она нечётная. Например, $12,465 \approx 12,46$ но $12,475 \approx 12,48$.

2. При сложении и вычитании приближённых чисел необходимо в результате сохранять столько десятичных знаков, сколько их содержится в числе с наименьшим числом десятичных знаков. Например, если складывают числа: 39,102; 186,2071; 63,9976, результат должен иметь три десятичных знака (289,307).

3. При умножении и делении в результате надо сохранять столько цифр, сколько требуется для данной измеряемой величины. Например, при вычислении массы по формуле: $m=TV$, несмотря на то, что **объёмы измеряют до сотых долей**, результат должен содержать четыре значащие цифры.

4. В промежуточных подсчётах следует брать результат на одну цифру больше, чем рекомендуют правила. В конечном результате эту цифру округляют.

МЕТОДЫ РЕДОКСИМЕТРИИ

Методы редоксиметрии основаны на применении реакций окисления-восстановления. Рабочими растворами в редоксиметрии являются растворы окислителей или восстановителей. Следовательно, этими методами можно проводить количественные определения восстановителей и окислителей.

Необходимым условием протекания окислительно-восстановительной реакции является наличие разности потенциалов (редокс-потенциалов) у реагирующих пар (пара - окисленная и восстановленная форма окислителя или восстановителя). Зная величины стандартных редокс-потенциалов (E^0) реагирующих пар, можно судить о направлении окислительно-восстановительных реакций. Окисленная форма пары с большим стандартным редокс-потенциалом является окислителем по отношению к восстановленной форме пары с меньшим потенциалом.

Редокс-потенциал какой-либо пары зависит от концентраций окисленной и восстановленной форм, реакции среды, температуры и т.д. Его можно рассчитать по **уравнению Нернста**:

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ок.}]}{[\text{Восст.}]}$$

где [Ок.] - концентрация окисленной формы;

[Восст.] - концентрация восстановленной формы;

n - количество электронов, участвующих в полуреакции.

Реакция используется в количественном анализе, если разность потенциалов реагирующих пар (ЭДС системы) имеет значение 0,4-0,5 В.

Методы редоксиметрии, в зависимости от используемых титрантов, могут подразделяться на:

1. **Перманганатометрия.** Титрант - раствор перманганата калия KMnO_4 . Индикатор - избыточная капля титранта.

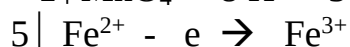
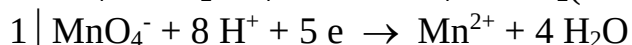
2. **Иодометрия.** Титрант - раствор свободного иода I_2 или тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Индикатор - крахмал.

3. Дихроматометрия. Титрант - раствор дихромата калия $K_2Cr_2O_7$. Методы применяются как для прямых, так и для косвенных определений.

Вычисление молярных масс эквивалентов окислителей и восстановителей

При вычисления молярных масс эквивалентов окислителей и восстановителей исходят из числа электронов, которые присоединяет или отдает в данной реакции один моль вещества. Для нахождения молярной массы эквивалента окислителя (восстановителя) нужно его молярную массу разделить на число принятых (отданных) электронов в данной полуреакции.

Например, в реакции окисления сульфата железа (II) перманганатом калия в кислой среде:

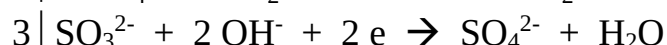
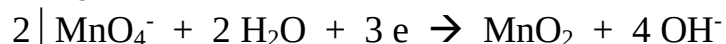
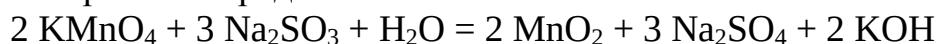


ион MnO_4^- как окислитель принимает пять электронов, а ион Fe^{2+} как восстановитель отдает один электрон. Поэтому для расчета молярных масс эквивалентов окислителя и восстановителя их молярные массы следует разделить на пять и на один, соответственно.

$$M_3(KMnO_4) = \frac{M(KMnO_4)}{5} = \frac{158,04}{5} = 31,61 \text{ г / моль}$$

$$M_3(FeSO_4) = \frac{M(FeSO_4)}{1}; \quad M_3(Fe^{2+}) = M(Fe^{2+}) = 55,85 \text{ г/моль}$$

В реакции окисления сульфита натрия перманганатом калия в нейтральной среде:



ион MnO_4^- принимает только три электрона, а ион восстановителя SO_3^{2-} отдает два электрона, следовательно:

$$M_3(KMnO_4) = \frac{M(KMnO_4)}{3}, \quad M_3(Na_2SO_3) = \frac{M(Na_2SO_3)}{2}$$

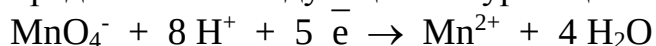
Из приведенных примеров видно, что молярные массы эквивалентов окислителей и восстановителей зависят от условий проведения реакций и определяются исходя из соответствующих полуреакций.

ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЯ

Метод основан на окислительно-восстановительных реакциях, в которых окислителем является перманганат-ион MnO_4^- .

Перманганат калия проявляет окислительные свойства в кислой, нейтральной и щелочной средах. Однако его окислительная активность в кислой среде ($E^0 = 1,51 \text{ В}$) гораздо выше, чем в нейтральной ($E^0 = 0,59 \text{ В}$) и щелочной ($E^0 = 0,56 \text{ В}$) средах. Поэтому титрование перманганатом калия проводят в кислых средах. При восстановлении перманганат-ионов в кислой среде образуются почти бесцветные ионы Mn^{2+} , что позволяет легко фиксировать точку эквивалентности.

Полуреакция восстановления иона MnO_4^- в кислой среде может быть представлена следующей полуреакцией:



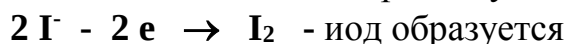
Перманганатометрия используется не только для количественного определения восстановителей, но и окислителей.

Восстановители обычно определяются методом **прямого титрования** раствором перманганата калия, окислители - методом **обратного титрования**. В этом случае раствором перманганата калия оттитровывают избыток восстановителя, приливаемого к окислителю.

Индикатором в этом методе служит сам рабочий раствор - перманганат калия. Одна избыточная капля KMnO_4 окрашивает бесцветный титруемый раствор в бледно-розовый цвет.

ИОДОМЕТРИЯ

Иодометрия - метод объемного анализа, основанный на окислительно-восстановительных реакциях, которые связаны с восстановлением I_2 до иодид-ионов I^- или окислением иодид-ионов I^- до свободного I_2 :



Свободный иод является относительно слабым окислителем. Его стандартный потенциал ($E^\circ (\text{I}_2/2\text{I}^-) = + 0,54 \text{ В}$) находится приблизительно в середине полной таблицы окислительно-восстановительных потенциалов.

Восстановители, имеющие стандартный электродный потенциал меньше, чем $0,54 \text{ В}$ (например, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, и др.) могут быть окислены иодом;

Окислители, стандартный электродный потенциал которых больше, чем $+0,54 \text{ В}$ (например, KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Cu^{2+} и др.) будут окислять иодид-ионы.

Таким образом, метод иодометрии может применяться для определения как окислителей, так и восстановителей. При проведении титрования необходимо учитывать, что I_2 проявляет окислительные свойства только в средах, близких к **нейтральной**. В кислых растворах иодид-ионы легко окисляются до свободного иода даже кислородом воздуха (особенно под воздействием света), а в щелочной среде иод диспропорционирует с образованием I^- и IO^- - ионов.

Рабочими растворами в методе иодометрии являются не только раствор иода (окислитель), но и раствор тиосульфата натрия (восстановитель). Обычно используют $0,1$ или $0,05$ моль/л рабочий раствор I_2 . Однако, иод малорастворим в воде (насыщенный раствор содержит $\sim 0,03\%$ по массе иода), поэтому для приготовления рабочего раствора иода пользуются его хорошей растворимостью в концентрированных растворах KI (не ниже 10% по массе), сопровождающейся образованием комплексного соединения $\text{K}[\text{I}_3]$:

$$\text{I}_2 + \text{KI} \rightarrow \text{K}[\text{I}_3]$$

Комплексный ион $[\text{I}_3]^-$, имея малую константу устойчивости, легко диссоциирует на I^- -ион и I_2 и в растворах ведет себя так же, как и I_2 .

Рабочий раствор иода в лабораториях часто готовят из **фиксаналов** (**фиксанал** - стандартный раствор высокой концентрации в запаянных ампулах заводского изготовления) путем разбавления содержимого ампулы в мерных колбах соответствующего объема (объем и число молей эквивалентов вещества в данном объеме указываются на ампуле).

В связи с тем, что реакции с участием свободного иода идут медленно, для определения сильных окислителей обычно не используют метод прямого титрования. Для количественного определения сильных окислителей методом иодометрии проводят титрование заместителя. В этом случае к раствору окислителя (определяемого вещества) добавляют избыток раствора иодида калия KI. Окислитель вытесняет из него эквивалентное количество свободного иода I_2 . Выделившийся иод оттитровывают восстановителем - стандартным раствором тиосульфата натрия, и определяют содержание окислителя в анализируемом растворе.

Индикатором в иодометрии служит свежеприготовленный 1 %-ный раствор крахмала. При взаимодействии его с иодом протекают два процесса: адсорбция иода на поверхности молекул крахмала и образование комплексного соединения синего цвета - иодкрахмала. Для уменьшения адсорбции при титровании окислителя крахмал добавляют в титруемый раствор в конце титрования, когда основное количество иода уже прореагировало.

Комплексные соединения

В качестве реагентов аналитических реакций широко распространены комплексные соединения, например, при анализе катиона K^+ используется гексанитрокобальтат (III) натрия $Na_3[Co(NO_3)_6]$. Процесс комплексообразования также может происходить в ходе качественной реакции, например, алюминий дает комплексные соединения с ализарином и алюминоном.

Комплексными, или координационными, соединениями называются сложные соединения, у которых имеются связи, образованные по донорно-акцепторному механизму. Согласно координационной теории А. Вернера, комплексные соединения состоят из двух сфер: внешней и внутренней. У $Na_3[Co(NO_2)_6]$ ионом внешней сферы являются ионы Na^+ . Внутренняя сфера, называемая также комплексом, включает центральный ион, вокруг которого координируются (геометрически правильно располагаются в пространстве) отрицательно заряженные ионы или нейтральные молекулы. Внутреннюю сферу при написании формулы заключают в квадратные скобки — $[Co(NO_2)_6]^{3-}$. Центральный ион называется комплексообразователем, а координируемые им ионы или молекулы — лигандами. Хотя способность к комплексообразованию — общее свойство химических элементов, но наиболее прочные комплексы образуют металлы, имеющие вакантные d-орбитали. В блоках периодической системы комплексообразующая способность уменьшается примерно в следующем порядке: $f > d > p > s$.

Например, для жизнедеятельности человека особенно важны комплексные соединения таких *d*-элементов, как Fe, Co, Cu, Zn, Mn, Mo. Амфотерные *p*-элементы Al, Sn, Pb также образуют различные комплексы, биогенные *s*-элементы могут образовывать непрочные комплексные соединения только с лигандами определенной структуры. В данном примере центральным ионом является Co^{3+} . Число лигандов, координируемых комплексообразователем, называют координационным числом. В данном случае оно равно 6.

В зависимости от заряда различают анионные комплексы, например $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$; катионные комплексы, например $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; нейтральные комплексы — $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. Нейтральные комплексы не имеют ионов внешней сферы. Заряд комплекса численно равен сумме заряда центрального иона и зарядов лигандов. Например, заряд *Z* комплекса $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ равен $Z = +3 + 6 \cdot (-1) = -3$.

К числу лигандов относятся простые анионы, такие как Cl^- , F^- , S^{2-} , Br^- , I^- , сложные анионы, например CN^- , NCS^- , NO_2^- , молекулы, например H_2O , NH_3 , CO , H_2NCH_2 , $\text{CH}_2\text{NH}_2(\text{En})$. Ионы или отдельные атомы ионов или молекул лигандов имеют неподеленные пары электронов. В зависимости от того, какое число вакантных орбиталей у комплексообразователя занимают лиганды, они подразделяются на монодентантные (одна орбиталь), например Cl^- , CN^- ; бидентантные (две орбитали), например En; полидентантные, например этилендиаминотетрауксусная кислота.

К комплексным соединениям, содержащим молекулярные монодентантные лиганды, относятся:

- аквакомплексы, или гидраты, лигандами являются молекулы воды, например $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$. В водных растворах таких соединений каждый ион гидратирован, при кристаллизации некоторые из веществ способны удерживать определенное число молекул, образуя кристаллогидраты;
- аммиакаты, содержащие в качестве лигандов молекулы аммиака, например $[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)_3]\text{Br}$;
- карбонилы, в которых лигандами служат молекулы оксида углерода, например $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$,

К комплексным соединениям, содержащим ионные лиганды, относятся ацидокомплексы, у которых в качестве лигандов выступают анионы какой-либо кислоты, например $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. К ацидокомплексам также относятся соединения, называемые двойными солями, например $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$; $\text{CuCl}_2 \cdot \text{KCl}$.

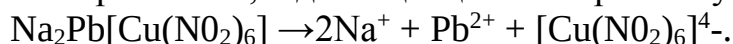
В аналитической химии (количественный анализ) широко распространены циклические комплексные соединения на основе аминополикарбоновых кислот, например этилендиаминотетрауксусная кислота и ее соли (комплексоны).

Существуют также многоядерные комплексные соединения, в которых два или несколько комплексообразователей соединены посредством лигандов. Например, в двухъядерном комплексном соединении $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}—\text{OH}—\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]$ два иона Cr^{6+} , являющихся комплексообразователями,

связаны посредством группы ОН. Такая связующая группа называется мостиковой. В качестве мостиковых групп могут выступать все полидентантные лиганды (за исключением лигандов, образующих комплексоны), а также монодентантные лиганды, обладающие неподеленными электронными парами: F^- , Cl^- и др.

При составлении названия комплексного соединения первым упоминается анион в именительном падеже, затем катион в родительном, независимо от того, какой из этих ионов комплексный. В названии комплексного иона сначала перечисляются лиганды в алфавитном порядке с приставками, обозначающими их число. Если комплексный ион — анион, название комплексообразователя содержит суффиксат. После названия указывается степень окисления центрального иона. Например, $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ — гексанитрокупрат (II) натрия-свинца; $[PtCl_3(NH_3)_3]Br$ — бромид триамминтрихлорплатины (IV); $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ — диамминдихлорплатина (II).

Комплексные соединения подвергаются ступенчатой диссоциации. По первой ступени происходит диссоциация на ионы внешней сферы и комплексный ион. Комплексные соединения являются сильными электролитами, и диссоциация по первой ступени протекает легко:



Диссоциации по второй ступени подвергается комплексный ион, и она протекает по типу слабых электролитов: $[Cu(NO_2)_6]^{4-} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 6NO_2^-$

Применяя закон действия масс к этому процессу, получим константу нестойкости данного комплексного иона:

$$K_n = \frac{[Cu^{2+}] \cdot [NO_2^-]^6}{[Cu(NO_2)_6]^{4-}}.$$

Чем больше константа нестойкости, тем легче проходит процесс диссоциации по второй ступени.

Пользуясь константой нестойкости, можно определить концентрацию частиц в растворе, образующихся при распаде комплексного иона.

Пример. Определить концентрацию ионов Zn^{2+} , NH_3 в 1 М растворе $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$. $K_n = 2,6 \cdot 10^{-10}$.

Решение. Запишем 1-ю и 2-ю ступень диссоциации:

$$[Zn(NH_3)_4]Cl_2 \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2Cl^-;$$

$$[Zn(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4NH_3.$$

Константа нестойкости равна:

$$K_n = \frac{[Zn^{2+}] \cdot [NH_3]^4}{[[Zn^{2+}(NH_3)_4]^{2+}]}$$

Обозначим концентрацию ионов цинка за x , тогда концентрация молекул NH_3 равна $4x$, концентрация комплексных ионов равна $1-x$. Подставим эти значения в константу нестойкости:

$$K_n = \frac{x \cdot (4x)^4}{(1-x)}.$$

Так как $x \ll 1$, то $1-x \approx 1$.

$$K_n = 4^4 x^5 = 2,6 \cdot 10^{-10}; x = 4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

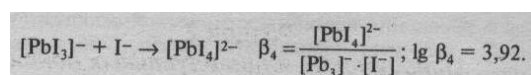
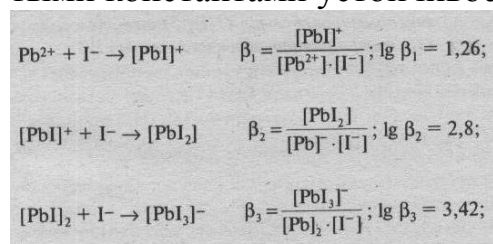
Величина, обратная константе нестойкости, называется константой устойчивости K_y , и по ее значению с помощью уравнения изотермы химической реакции можно рассчитать стандартную энергию Гиббса образования комплекса:

$$\Delta G^0 = -RT \lg K_y.$$

Эта величина является энергетической характеристикой реакции образования комплексных соединений. Ее часто в справочниках и пособиях обозначают β , а логарифм константы устойчивости $\lg \beta$.

Устойчивость комплексных соединений зависит как от природы центрального атома, так и от природы связанных с ним лиганд, но следует отметить, что полидентантные лиганды связываются с ионами металла гораздо сильнее, чем монодентантные лиганды с теми же донорными атомами. Например, прочность хелатных этилендиаминовых комплексов $[\text{Me}(\text{En})_2]^{n+}$ на 8—10 порядков выше, чем прочность комплексных ионов тех же металлов Me с аммиаком $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4]^{n+}$. Повышенная устойчивость хелатных комплексов объясняется дополнительной координацией за счет взаимосвязанности донорных атомов.

Процесс образования (и диссоциации) комплексного соединения в действительности протекает ступенчато. Например, реакция образования комплекса иона свинца с ионом йодида проходит через следующие промежуточные стадии, характеризующиеся соответствующими ступенчатыми константами устойчивости:

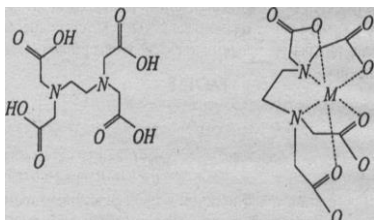


Комплексонометрия

Комплексонометрия (трилонометрия) — титриметрический метод, основанный на реакциях образования комплексных соединений ионов металлов с этилендиаминтетрауксусной кислотой и другими аминополикарбоновыми кислотами (комплексонами). Большинство ионов металлов взаимодействуют с комплексонами практически мгновенно с образованием растворимых в воде малодиссоциированных соединений постоянного состава. Метод позволяет определять практически все катионы и многие анионы. Комплексонометрия является составной частью комплексиметрии (хелатометрии).

К простейшим комплексонам относятся производные аминокислот: комплексон I, II и III. Нитрилотриуксусная кислота $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$ — комплексон I.

Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ) — комплексом II: белый мелкокристаллический порошок, малорастворим в воде, нерастворим в большинстве органических растворителей, растворим в щелочах. ЭДТУ — четырехосновная кислота, важнейший представитель комплексонов, образующих прочные внутрикомплексные соединения (хелаты) с ионами металлов. Получают ЭДТУ конденсацией этилендиамина с монохлоруксусной кислотой.



а) ЭДТА

б) комплексное соединение ЭДТУ с металлом

Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (комплексон III, трилон Б, хелатон III) — белый кристаллический порошок, растворимый в воде и щелочах; pH водного раствора около 6. Образует очень устойчивые комплексные соединения с большинством катионов. Одна молекула комплексона III реагирует только с одним ионом металла (независимо от степени окисления), так как 2 иона трилона Б замещаются на металл любой степени окисления. Например: $\text{Me}^{2+} + \text{Na}_2[\text{H}_2\text{Tr.Б}] = \text{Na}_2[\text{MeTr.Б}] + 2\text{H}^+ + 2\text{Na}^+$.

Для большинства комплексонометрических титрований применяют комплексон III, образующий устойчивые комплексные соединения со многими катионами. Перспективны также транс-1,2-диаминциклогексантиетрауксусная и диэтилен-триаминпентауксусная кислоты, образующие еще более устойчивые комплексы, чем комплексон III.

Точку эквивалентности устанавливают с помощью индикаторов. Некоторые индикаторы неустойчивы при хранении, поэтому применяют свежеприготовленные растворы или сухие индикаторные смеси. Наиболее часто используют индикаторы: кислотный хром темно-синий, эриохром черный или хромоген, мурексид. Данные индикаторы также дают комплексные соединения с этими же ионами металлов, но менее прочные и характерно окрашенные. При титровании бесцветным раствором комплексона раствора определяемого вещества, в который внесен металл-индикатор, происходит своеобразная реакция «вытеснения»:

(Индикатор + определяемый ион) + комплексон = (комплексон + определяемый ион) + индикатор.

неустойчивое комплексное соединение устойчивое комплексное соединение

В результате такой реакции в точке эквивалентности происходит резкое изменение окраски, так как сам индикатор и его комплексное соединение с определяемым ионом, как правило, окрашены различно.

Комплексиметрический метод используется в медицине для диагностики раковых заболеваний (в крови нет цинка), для определения жесткости воды. Жесткость воды определяет присутствие в ней растворимых солей кальция и магния. Жесткая вода обладает рядом отрицательных свойств: дает осадки в виде накипи в котлах, снижает моющую способность мыл, ухудшает развариваемость отдельных продуктов и т. п. Различают временную, устранимую, или карбонатную, жесткость обусловленную присутствием бикарбонатов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, и постоянную, или неустраняемую, жесткость, связанную с содержанием хлоридов и сульфатов кальция и магния. Сумма временной и постоянной жесткости определяет ее общую жесткость.

Жесткость воды определяют по содержанию в ней солей кальция и магния и выражают числом миллиэквивалентов их в 1 л воды (1 мэкв = 1/1000 экв). Мягкая вода содержит доли миллиэквивалента, а жесткая — десятки миллиэквивалентов указанных солей. Для проведения многих технологических процессов требуется мягкая вода, поэтому необходимо определять жесткость воды. Это определение можно сделать методом нейтрализации, например титрованием 100 мл воды 0,1 н. HCl , используя в качестве индикатора метиловый оранжевый. В последнее время для определения жесткости воды стали использовать комплексиметрический метод, так как он обладает высокой чувствительностью, требует небольших затрат времени и дает хорошие результаты.

Определение основано на титровании определенного объема воды раствором ЭДТА в присутствии индикатора эриохрома черного. Комплексные соединения ЭДТА с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} бесцветны и обладают высокой устойчивостью в щелочной среде при $\text{pH} = 10$. Реакция среды поддерживается аммиачным буферным раствором, который добавляют к воде перед ее титрованием. Эриохром черный образует с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} окрашенные в красный цвет неустойчивые комплексные соединения.

В точке эквивалентности происходит очень эффективный переход окраски из красной в сине-голубую.

ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ, ТРЕБОВАНИЯ К РЕАКЦИЯМ. АРГЕНТОМЕТРИЯ. МЕРКУРИМЕТРИЯ

Методы осаждения используют для определения неорганических соединений галогенидов, цианидов, тиоцианатов, растворимых солей серебра, среди которых NaCl , KBr , KI , AgNO_3 и др. входят в состав лекарственных форм. Эти методы также применяют для определения лекарственных препаратов: димедрола гидрохлорида, бромкамфоры, новокаина гидрохлорида и других. Титриметрические методы осаждения основаны на применении при титровании реакций, сопровождающихся образованием малорастворимых соединений. От гравиметрического метода осаждения они отличаются тем, что при титровании к определяемому веществу прибавляют эквивалентное количество осадителя в виде стандартного раствора. Содержание определяемого компонента (вещества) рассчитывают по ве-

личине объема титранта, израсходованного на осаждение определяемого вещества.

В количественном анализе могут быть использованы только те, которые отвечают следующим требованиям:

1. Реакция между определяемым веществом и стандартным раствором (титрантом) должна протекать в условиях, обеспечивающих образование осадка с минимальной растворимостью ($S \leq 10^{-5}$ моль/дм³).
2. Реакция образования осадка должна протекать быстро, количественно, стехиометрично. При этом не должно наблюдаться образование пере-сыщенных растворов.
3. Должна быть возможность выбора индикатора для фиксирования конечной точки титрования.
4. Явления адсорбции и соосаждения не должны влиять на результаты определения.

Методы осаждения дают возможность количественно определять соединения, анионы которых образуют осадки с катионами: - серебра $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \leftrightarrow \text{AgBr} \downarrow$
- ртути $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$
- свинца $\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{PbCrO}_4 \downarrow$
бария $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$

- цинка $3\text{Zn}^{2+} + 2\text{K}^+ + 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-} \leftrightarrow \text{Zn}_3\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow$

Наиболее широко применяют методы, основанные на реакциях осаждения малорастворимых солей серебра: $\text{Ag}^+ + \text{Hal}^- \leftrightarrow \text{AgHal} \downarrow$ где Hal^- являются Cl^- , Br^- , I^- и др. Эти методы объединены в раздел титриметрического анализа, называемый **аргентометрией**. В титриметрии применяют также метод **меркурометрии**, основанный на осаждении малорастворимых солей ртути (I), таких как Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 , Hg_2I_2
 $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$

АРГЕНТОМЕТРИЯ

Аргентометрический титриметрический метод анализа основан на применении в качестве осадителя стандартного раствора серебра нитрата: $\text{Ag}^+ + \text{Hal}^- \leftrightarrow \text{AgHal} \downarrow$

Стандартный раствор 0,1 моль/дм³ серебра нитрата может быть приготовлен:

- как *первичный стандартный раствор*;
- *вторичный стандартный раствор*.

Концентрация стандартных растворов серебра нитрата изменяется при длительном хранении. Причиной нестойкости растворов серебра нитрата является их светочувствительность, потому эти растворы следует хранить в склянках из темного стекла либо в посуде, обернутой черной бумагой или покрытой черным лаком, и в защищенном от света месте. Их концентрацию необходимо периодически проверять.

СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЕЧНОЙ ТОЧКИ ТИТРОВАНИЯ

В методе аргентометрии используют как безындикаторные, так и индикаторные способы фиксирования конечной точки титрования.

Безындикаторные способы

Хлорид - ионы определяют по так называемому способу **равного помутнения** (метод Гей-Люссака). При этом анализируемый раствор титруют стандартным раствором серебра нитрата, конец титрования определяют путем отбора двух проб титруемого раствора в две пробирки вблизи конечной точки титрования: в одну из них прибавляют каплю стандартного раствора серебра нитрата, в другую – каплю стандартного раствора натрия хлорида такой же концентрации. В недотитрованном растворе появляется помутнение в пробирке с серебра нитратом, в перетитрованном - в пробирке с натрия хлоридом. В конечной точке титрования раствор в обеих пробирках имеет одинаковое помутнение.

Бромид- и йодид- ионы определяют безындикаторным **способом просветления**. Суть его состоит в том, что при добавлении к анализируемому раствору из бюретки небольшими порциями стандартного раствора серебра нитрата в начале образуется коллоидный раствор серебра бромида, а в момент эквивалентности происходят коагуляция коллоидных частиц и осаждение их в виде творожистых хлопьев, раствор при этом осветляется. Этот метод достаточно точен, но в настоящее время применяется редко.

Из современных безындикаторных методов в аргентометрии чаще всего применяется потенциометрическое определение точки эквивалентности с использованием серебряных или галогенидселективных электродов.

Индикаторные способы

Подбор индикаторов в аргентометрии очень сложен. Для его выполнения, как и в кислотно-основном методе титрования, используют кривую титрования (рис. 1), представляющую собой графическое изображение изменения концентрации определяемых ионов в конце титрования, то есть когда недотитровано 10 % определяемого вещества и когда раствор перетитрован стандартным раствором на 10 %.

На кривой титрования видно, что вначале pCl изменяется медленно и лишь вблизи точки эквивалентности - скачкообразно. Резкое изменение pCl вблизи точки эквивалентности называется **скачком титрования**. Скачок титрования начинается, когда недотитровано 0,1 % $NaCl$, и заканчивается, когда раствор перетитрован на 0,1 %. Общая величина скачка титрования - 2 ед. pCl . Кривая титрования симметрична относительно точки эквивалентности $T_{экв}$.

На величину скачка титрования влияют следующие факторы:

1. Концентрация реагирующих веществ: чем выше концентрация, тем больше скачок титрования. Для растворов 1 моль/дм³ $NaCl$ и $AgNO_3$ скачок титрования составляет 4 ед. pCl ; для раствора 0,1 моль/дм³ (рассматриваемый нами случай) - 2 ед. pCl , а при концентрации 0,01 моль/дм³ - 0,3 ед. pCl ;
2. Растворимость осадка: чем ниже растворимость и чем меньше произведение растворимости (ПР), тем больше скачок титрования. Например, при $K_s(AgCl) = 1,78 \cdot 10^{-10}$, $K_s(AgBr) = 5,3 \cdot 10^{-13}$ и $K_s(AgI) = 8,3 \cdot 10^{-17}$ скачок

титрования для AgCl занимает 2 ед. pCl, AgBr - 4 ед. pB и для AgI - 8 ед.соответственно.

ТИОЦИАНАТОМЕТРИЯ, РОДАНОМЕТРИЯ

Метод Фольгарда основан на титровании раствора, содержащего ионы серебра, стандартными растворами NH_4NCS или KNCS : $\text{Ag}^+ + \text{NCS}^- \leftrightarrow \text{AgNCS}\downarrow$

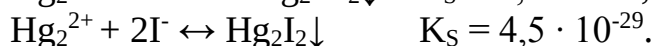
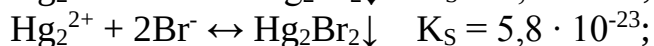
Индикатором в этом методе являются ионы Fe^{3+} . После осаждения ионов серебра в виде белого осадка AgNCS избыточная капля титранта реагирует с индикатором - раствором железоммонийных квасцов $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ с образованием растворимого красного комплекса: $\text{Fe}^{3+} + 3\text{NCS}^- \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{NCS})_3]$ Ионы Fe^{3+} образуют с NCS^- -ионами окрашенные комплексы различного состава: $[\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{NCS})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$ и другие, но образование комплексов различного состава не влияет на результаты титрования, так как все комплексы окрашены.

При определении по методу Фольгарда применяют прямое и обратное титрование. В качестве стандартных растворов используют:

- а) **в методе прямого титрования** - растворы аммония тиоцианата или калия тиоцианата;
- б) **в методе обратного титрования** - растворы серебра нитрата и аммония или калия тиоцианата.

МЕРКУРОМЕТРИЯ

Меркурометрический метод анализа основан на образовании малорастворимых солей ртути (I) с хлоридами, бромиды, йодидами:



Титрант метода меркурометрии - раствор 0,1 моль/дм³ ртути (I) нитрата.

Приготовление стандартного раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Ртути (I) нитрат не является стандартным веществом, так как соль гигроскопична, неустойчива и содержит примеси Hg^{2+} - ионов. Поэтому из нее готовят вторичный стандартный раствор. Рассчитанную навеску $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ взвешивают на технических весах, переносят в мерный стакан, прибавляют раствор 2 моль/дм³ азотной кислоты и нагревают до полного растворения навески. К полученному раствору прибавляют 4-5 капель металлической ртути. Приготовленный раствор выдерживают над металлической ртутью не менее суток, что приводит к восстановлению Hg^{2+} -ионов: $\text{Hg}^{2+} + \text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$

Только после этого полученный раствор стандартизуют по стандартным веществам - химически чистому NaCl или KCl или же по их стандартным растворам. Концентрация раствора ртути (I) нитрата не изменяется в течение нескольких месяцев.

В методе меркурометрии в качестве индикаторов используют: а) раствор железа (III) тиоцианата $[\text{Fe}(\text{NCS})_3]$;

б) 1 %-ный раствор дифенилкарбазона в 95 %-ном спирте. При применении раствора $[\text{Fe}(\text{NCS})_3]$ точку конца титрования фиксируют по исчезновению

красной окраски индикатора. Изменение окраски происходит при взаимодействии одной избыточной капли титранта с раствором индикатора:

$$3\text{Hg}_2^{2+} + 2[\text{Fe}(\text{SCN})_3] \leftrightarrow 3[\text{Hg}_2\text{NCS}]_2 + 2\text{Fe}^{3+}$$

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ (ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ) МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Рассмотренные методы количественного анализа (гравиметрический и объемный) относят к химическим методам, так как они основаны на химических свойствах веществ, на их специфических особенностях вступать в те или иные реакции.

Физико-химические методы основаны на связи между составом исследуемого вещества (или готового продукта) и каким-либо физико-химическим свойством. Количественное определение физико-химическим методом состоит из следующих этапов: приготовление стандартных растворов разных концентраций; количественная оценка (при помощи специального прибора) какого-либо физико-химического свойства для всех приготовленных растворов; построение калибровочного графика в координатах состав — свойство. Обычно на оси абсцисс откладывают концентрацию вещества, а на оси ординат — значение измеряемого свойства; определение количественных характеристик свойства при помощи прибора; определение по калибровочному графику концентрации исследуемого вещества.

В зависимости от того, какое свойство определяют, все физико-химические методы подразделяются на оптические, электрохимические, хроматографические и т. п. В оптических методах используется зависимость между составом исследуемого вещества (или материала) и каким-либо оптическим свойством: светопоглощением (колориметрия и др.); светорассеянием (нефелометрия); преломлением света (рефрактометрия); вращением плоскости поляризации (поляриметрия) и т. д. В электрохимических методах пользуются измерениями электрической проводимости (кондуктометрия), равновесных электродных потенциалов (потенциометрия), количества электричества, затраченного на электролитическое выделение вещества (электрогравиметрический анализ) и др. Хроматографические методы анализа основаны на различиях в адсорбционной способности веществ, а также на распределении их между двумя фазами. Преимуществами физико-химических свойств по сравнению с химическими является быстрота исполнения, высокая чувствительность, избирательность, возможность проводить анализы непрерывно.

Оптические методы анализа

Суть метода основывается на взаимодействии вещества со средой, а в качестве среды имеют электромагнитные волны оптического диапазона. В результате взаимодействия происходит изменение свойств веществ, вступивших в реакцию.

Применяются два общих способа измерения: на глаз; инструментальный метод.

При взаимодействии вещества с электромагнитными волнами можно зафиксировать следующие изменения: угол преломления, который обусловлен поляризацией молекул вещества; поглощение света веществом; электрическая проводимость, которая может меняться, и т. д.

Для оптических методов анализа присущи такие характеристики, как коэффициент преломления, оптическая плотность и т. д. В зависимости от того, какая характеристика положена в основу метода, различают следующие методы.

1. Поглощение света веществом, поглощать свет могут молекулы и ионы: колориметрия; фотоколориметрия; спектрофотометр (использует весь диапазон) — получают спектр вещества.

2. Поглощение атомами вещества — атомноабсорбционный метод.

3. Излучение веществ, находящихся в состоянии плазмы (высокая температура): эмиссионный метод; флуориметрия; люминесцентный метод.

4. Излучение отдельных атомов, когда вещество переходит в состояние плазмы (800-5000 °С): эмиссионный спектральный анализ; плазменная фотометрия.

5. Все оптические методы используют специальные приборы: источник излучения; фокусирующее устройство; селектор (преобразователь); кювета с изучаемым веществом; детектор излучения (глаз, фотоэлемент, фотоэлектронный умножитель); блок усиления сигнала; регистрирующий или показывающий прибор (самописец).

6. Важной характеристикой любого метода является предел чувствительности, или предел обнаружения вещества в граммах. С помощью вышеперечисленных методов анализа можно обнаружить следующее количество вещества: при фотометрии — $1 \cdot 10^{-6}$ г; при флуориметрии — $1 \cdot 10^{-10}$ г; при полярографии — $1 \cdot 10^{-8}$ г; при эмиссионном спектральном анализе — $1 \cdot 10^{-10}$ г.

Фотометрический анализ. Фотоколориметрия

Совокупность методов молекулярно-абсорбционного спектрального анализа, основанных на избирательном поглощении электромагнитного излучения в видимой, ИК и УФ областях молекулами определяемого компонента или его соединений с подходящим реагентом. Фотометрический анализ включает визуальную фотометрию (колориметрию), спектрофотометрию и фотоколориметрию.

Колориметрическим (от англ. *colour* — цвет) называется метод анализа, основанный на сравнении качественного и количественного изменения потоков видимого света при их прохождении через исследуемый раствор и раствор сравнения. Определяемый компонент при помощи химикоаналитической реакции переводится в окрашенное соединение, после чего измеряется интенсивность окраски полученного раствора. При измерении интенсивности окраски проб с помощью прибора фотоколориметра метод называется фотоколориметрическим. Соответственно, при измерении

интенсивности окраски визуальным способом (например, оценивая интенсивность окраски сравнительно с каким-либо образцом) метод называется визуально-колориметрическим.

Фотометрический анализ основан на сравнении интенсивности двух световых потоков, прошедших через стандартный и исследуемый растворы. Если через сосуд, заполненный раствором, пропустить поток белого света с интенсивностью I^0 , то из сосуда выйдет поток с интенсивностью I , которая будет меньше первоначальной. Ослабление интенсивности светового потока связано с его отражением и рассеянием, но в основном определяется поглощением (абсорбцией). Если работать с одним и тем же объемом раствора, то ослабление интенсивности светового потока в основном определяется абсорбцией света растворенным веществом. Белый свет состоит из семи световых лучей, обладающих разными длинами волн. Лучи разных длин волн поглощаются неодинаково. Тот цвет раствора, который воспринимается глазом, обусловлен лучами светового потока, которые не поглощаются данным раствором. Основными оптическими характеристиками окрашенного раствора являются его окраска и интенсивность этой окраски. Окраска растворов может возникнуть как при непосредственном растворении анализируемых веществ (перманганат калия, дихромат калия, медный купорос), так и при добавлении некоторых реактивов, дающих окрашенное соединение с определенным ионом, например, при добавлении к растворам солей Fe^{3+} раствора роданида калия образуется окрашенный в кроваво-красный цвет роданид железа (III).

За меру интенсивности окраски в фотоколориметрии принимают оптическую плотность D , она определяется как логарифм отношения интенсивности падающего света I^0 к интенсивности света I , прошедшего через раствор:

$D = \lg I^0/I$ Растворы одного и того же окрашенного вещества при одинаковой концентрации вещества и толщине слоя раствора поглощают равное количество световой энергии (светопоглощение таких растворов одинаковое) (закон Бугера (1729), Ламберта (1760) и Бера (1852)). В соответствии с данным раствором оптическая плотность связана с концентрацией раствора и толщиной его слоя: $I = I^0 \cdot 10^{-\epsilon c l}$, где: I — интенсивность света; I^0 — интенсивность исходного источника; ϵ — коэффициент поглощения; l — толщина слоя раствора; c — концентрация вещества. Или $D = \lg I^0/I = \epsilon \cdot c \cdot l = k \cdot c$, где k — молярный коэффициент поглощения (показывает, какая часть светового потока поглощается слоем раствора толщиной 1,0 см при концентрации 1 моль/л).

В фотоколориметрии поглощение света измеряют главным образом в видимой области спектра, реже — в ближних УФ и ИК областях (т. е. в интервале длин волн от ~ 315 до ~ 980 нм), для выделения нужного участка спектра (шириной 10... 100 нм) используют узкополосные светофильтры. Приборами для фотоколориметрии служат фотоэлектроколориметры (ФЭК), характеризующиеся простотой оптической и электрической схем (рис. 1, 2).

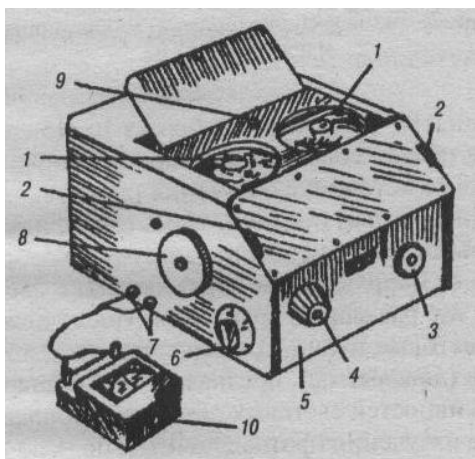


Рис. 1. Фотоэлектроколориметр ФЭК-М: 1 — держатели кювет; 2 — индексы барабанов; 3 — рукоятка светофильтров; 4 — фотометрический клин точной настройки; 5 — фотометрический клин грубой настройки; 6 — переключатель чувствительности; 7 — гнездо для включения гальванометра; 8 — измерительный барабан; 9 — рукоятка шторки, прикрывающей световые пучки; 10 — гальванометр

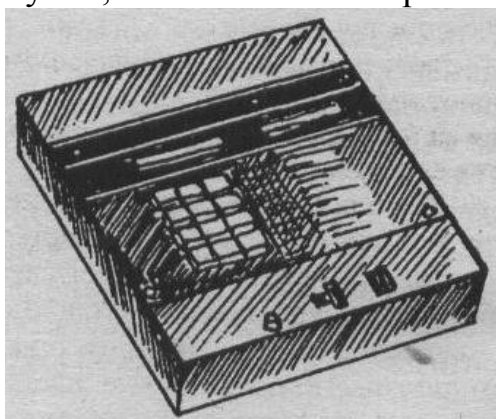


Рис. 2. Фотоэлектроколориметр лабораторный, марки МКФМ-02

Большинство ФЭК имеет набор из 10—15 светофильтров и представляет собой двухлучевые приборы, в которых пучок света от источника излучения (лампа накаливания, редко ртутная лампа) проходит через светофильтр и делитель светового потока (обычно призму), который делит пучок на два, направляемые через кюветы с исследуемым раствором и с раствором сравнения. После кювет параллельные световые пучки проходят через калиброванные ослабители (диафрагмы), предназначенные для уравнивания интенсивностей световых потоков, и попадают на два приемника излучения (фотоэлементы), подключенные по дифференциальной схеме к нуль-индикатору (гальванометр, индикаторная лампа). Недостаток приборов — отсутствие монохроматора, что приводит к потере селективности измерений; достоинства — простота конструкции и высокая чувствительность благодаря большой светосиле. Измеряемый диапазон оптической плотности составляет приблизительно 0,05—3,0, что позволяет определять многие элементы и их соединения в широком интервале содержаний — от 10^{-6} до 50% по массе. Для дополнительного повышения чувствительности и селективности определений существенное значение

имеет подбор реагентов, образующих интенсивно окрашенные комплексные соединения с определяемыми веществами, выбор состава растворов и условий измерений. Погрешности определения составляют около 5%.

Измерения на приборе ФЭК-М можно выполнить одним из следующих способов.

1-й способ. В правый пучок света помещают кювету с исследуемым раствором, а в левый — с растворителем (или с дистиллированной водой). Указатель отсчетов левого барабана ставят на нулевое деление по шкале оптической плотности (на отсчетном барабане две шкалы: черная — шкала светопропускания, красная — шкала оптической плотности). На левый фотоэлемент будет падать интенсивный пучок света, так как он прошел через бесцветный растворитель — воду. Сила тока, идущая от фотоэлементов на гальванометр, будет неодинакова, и его стрелка отклонится от нулевого деления шкалы. Вернуть стрелку в нулевое положение — значит уравнять интенсивность световых потоков, падающих на фотоэлементы. Это достигается введением фотометрического клина, что осуществляется вращением соответствующих рукояток до тех пор, пока стрелка не вернется в нулевое положение. Затем в правый пучок света вводится кювета с растворителем, стрелка гальванометра отклоняется, так как теперь интенсивность светового потока, падающего на левый фотоэлемент, больше, чем на правый. Нарушенное равновесие восстанавливают, меняя ширину щели вращением измерительного барабана. Когда стрелка гальванометра устанавливается на нулевом делении, по левому барабану производят отсчет показаний оптической плотности. Измерения повторяют трижды и берут среднее значение оптической плотности.

2-й способ. На пути правого и левого пучков света помещают кюветы с растворителем. Указатель правого барабана устанавливают на нулевое деление шкалы оптической плотности. Щелевая диафрагма при этом раскрыта минимально. Левый поток света будет интенсивнее правого, ослабленного диафрагмой. Введением оптического клина ослабляют левый световой поток и устанавливают стрелку гальванометра на нуль. В правый пучок света вводят кювету с исследуемым раствором. Правый пучок света еще более ослабляется, и стрелка гальванометра отклоняется от нулевого деления. Чтобы восстановить нарушенное равновесие, раскрывают щель диафрагмы, этого добиваются вращением измерительного барабана до тех пор, пока стрелка не встанет на нуль. Отсчет оптической плотности производят по красной шкале правого барабана. Измерения повторяют трижды и берут среднее значение оптической плотности.

Работа с прибором ФЭК-56. Главное отличие ФЭК-56 от ФЭК-М состоит в том, что фотоэлементы подключены к индикаторной лампе с изменяемым раскрытием сектора. Момент компенсации фототоков отвечает смыканию сектора. Кроме того, в приборе имеются два источника света: лампа накаливания и ртутно-кварцевая лампа сверхвысокого давления, что расширяет диапазон работы от 315 до 630 нм.

Прибор снабжен набором светофильтров, которые могут быть введены по мере надобности. Работа на приборе состоит из следующих операций.

1. Включают прибор в сеть и специальной ручкой устанавливают нужный светофильтр.

2. Проверяют электрический нуль прибора.

3. Начинают измерение не ранее чем через 15—20 мин после включения прибора.

4. Устанавливают в левом световом потоке на все время измерений кювету с раствором сравнения. В правый поток помещают кюветы: с раствором сравнения и с исследуемым раствором (в кюветодержателе два гнезда, при помощи специальной ручки на пути светового потока можно ставить то одну, то другую кювету).

5. Устанавливают индекс правого барабана на «0» по шкале оптической плотности и в правый световой поток вводят кювету с исследуемым раствором.

6. Открывают фотоэлементы и вращением левого барабана добиваются смыкания сектора индикаторной лампы.

7. Закрывают шторкой фотоэлементы и в правом световом потоке заменяют кювету с исследуемым раствором на кювету с раствором сравнения.

8. Открывают фотоэлементы и вращением правого барабана добиваются смыкания сектора индикаторной лампы. Отсчет оптической плотности производят по красной шкале правого барабана. Измерения повторяют трижды и берут среднее значение оптической плотности.

Визуально-колориметрический метод. Метод стандартных серий

Сущность колориметрического определения сводится к тому, что интенсивность окраски исследуемого раствора сравнивается визуально с интенсивностью окраски стандартных растворов. В методе стандартных серий растворы с точно известной концентрацией готовят в специальных градуированных пробирках с одинаковым цветом стекла и его толщиной, для измерений каждый раз берут один и тот же объем раствора. В такой же пробирке берут и раствор определяемого вещества. Затем сравнивают цвет исследуемого раствора с цветом стандартных растворов. Если интенсивность окраски исследуемого раствора совпадает с таковой для стандартного раствора, то концентрация определяемого вещества будет равна концентрации его в стандартном растворе. Иногда бывает так, что интенсивность окраски исследуемого раствора лежит где-то между интенсивностями окраски двух растворов с концентрациями C_1 и C_2 . Например, интенсивность окраски исследуемого раствора с неизвестной концентрацией C_x больше, чем раствора с концентрацией C_1 , но меньше, чем для раствора с концентрацией C_2 . Тогда концентрацию неизвестного раствора определяют как среднее значение двух концентраций стандартных растворов: $C_x = (C_1 + C_2) / 2$.

Фотометрический метод

Фотометрический анализ отличается простотой выполнения, достаточной точностью и высокой чувствительностью. Он основан на избирательном поглощении светового потока однородными средами, пропорциональной зависимости между оптической плотностью вещества, его концентрацией и толщиной поглощающего слоя. Существует определенное соотношение между цветом поглощаемого излучения и цветом анализируемого раствора.

Зависимость спектральной области поглощения света от цвета раствора

Спектральная область максимального поглощения света раствором, им	Цвет светофильтра	Цвет раствора
400—435	Фиолетовый	Желто-зеленый
435 480	Синий	Желтый
480 490	Зеленовато-синий	Оранжевый
490—560	Сини-зеленый	Красный
500—560	Зеленый	Пурпурный
560—580	Желто-зеленый	Фиолетовый
580—595	Желтый	Синий
595—625	Оранжевый	Зеленовато-синий
625—700	Красный	Сине-зеленый

Таким образом, спектральная область с длинами волн 400 — 435 им имеет фиолетовый цвет и лучше всего поглощает раствор, окрашенный в желто-зеленый цвет.

Световой поток может иметь широкий участок излучения, порядка 20 — 30 им, иногда 50 им с определенным максимумом пропускания. Такой характер излучения встречается в фотоэлектроколориметрах, где световой поток в определенном интервале длин волн выделяется с помощью светофильтров. Это полихроматический световой поток.

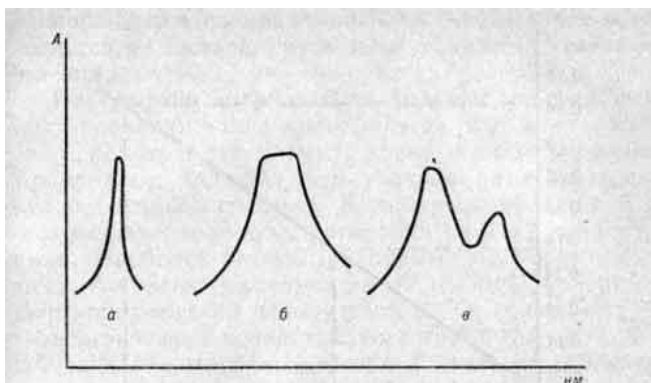
Световой поток может представлять собой узкий пучок света определенной длины волны. Такой световой поток называется монохроматическим.

Монохроматическое излучение характерно для спектрофотометров, где монохроматизация достигается с помощью кварцевой диспергирующей призмы или дифракционной решетки, с помощью которой длина волны может регулироваться с точностью до 0,2 нм.

Величина оптической плотности

Величина оптической плотности зависит от длины волны и концентрации раствора. Поглощение света при разных длинах волн неодинаково, оно носит избирательный характер.

Спектры поглощения



Если измерить максимальное значение оптической плотности какого-либо раствора при разных длинах волн и выразить это графически, то можно получить спектр поглощения данного вещества: при определенной длине волны (а); на определенном участке длин волн (б); при двух значениях длин волн (в). Спектр поглощения является индивидуальной характеристикой данного вещества, он используется для идентификации веществ.

Если получить спектры поглощения растворов исследуемого вещества, имеющих различную концентрацию, то кривые спектров поглощения будут иметь одну и ту же форму, положение максимума поглощения сохранится на всех спектрах при одной и той же длине волны.

Как уже было сказано, величина оптической плотности зависит от концентрации раствора. Чем больше концентрация раствора, тем больше величина оптической плотности.

Построение калибровочного графика

Предварительно необходимо подготовить посуду — мерные колбы, пробирки, пипетки, реактивы и растворы.

Для построения калибровочного графика готовят серию стандартных растворов, охватывающих диапазон измеряемых концентраций исследуемого вещества согласно методике.

Подготовка к работе

Прибор включают в сеть за 15 мин до начала измерений. Во время прогрева кюветное отделение должно быть открыто (при этом шторка перед фотоприемниками перекрывает световой пучок).

Затем устанавливают необходимый цветной светофильтр и устанавливают ручку «чувствительность» в положение «1» (при измерении со светофильтрами 315, 364, 400, 440, 490, 540 нм, обозначенными на лицевой панели прибора цифрами черного цвета, ручку «чувствительность» устанавливают в положения «1», «2», «3», обозначенных на лицевой панели также цифрами черного цвета).

При измерении со светофильтрами 590, 670, 750, 870, 980 нм, обозначенными на лицевой панели прибора цифрами красного цвета, ручку «чувствительность» устанавливают в одно из положений «1», «2», «3», обозначенных на лицевой панели также цифрами красного цвета). Ручку «установка 100 грубо» пере водят в крайнее левое положение.

Перед измерениями и при переключении фотоприемников необходимо проверить установку стрелки прибора на «О» по шкале коэффициентов пропускания «Т» при открытом кюветном отделении при смещении стрелки от нулевого положения ее подводят к нулю с помощью потенциометра «нуль», выведенного под шлиц

Определение оптической плотности в кюветное отделение устанавливают кюветы с растворителем (или контрольным раствором) и исследуемыми растворами. Сначала световой пучок пропускают через кювету с растворителем (или контрольным раствором). Закрывают крышку кюветного отделения ручками «чувствительность» и «установка 100 грубо» и «точно» устанавливают отсчет 100 по шкале прибора.

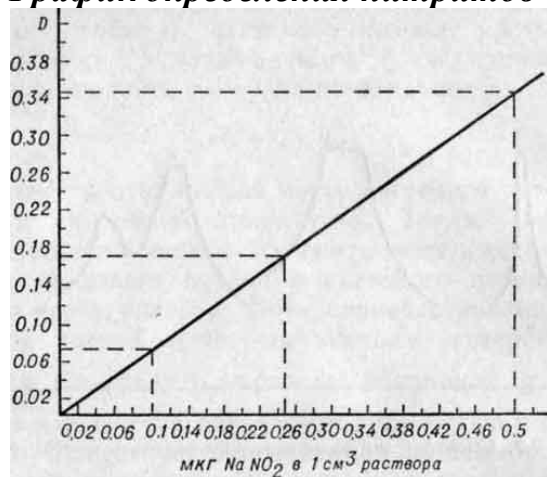
Затем поворотом ручки заменяют кювету с растворителем (или контрольным раствором) на кювету с исследуемым раствором снимают показания по шкале прибора в единицах оптической плотности. Измерение проводят 3 — 5 раз и окончательное значение оптической плотности определяют как среднее арифметическое

Калибровочный график

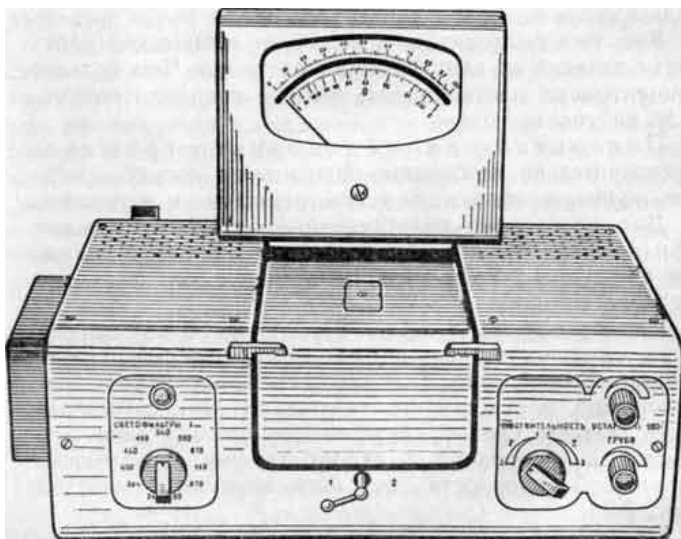
Калибровочный график строят по 5 — 6 сериям шкал; количество концентраций в каждой шкале должно быть не менее 5. Резко отличающиеся значения оптической плотности не учитывают. Из остальных рассчитывают среднее арифметическое значение для каждой концентрации и строят график зависимости оптической плотности от концентрации вещества.

Примерный размер графика 20 — 25х30 см, прямая должна проходить через начало координат под углом приблизительно 45°. В идеальном случае все точки располагаются на прямой, обычно часть точек располагается на прямой, часть выше и ниже ее, точки как бы чередуются.

График определения нитритов



КФК-2 (одноканальный)



На графике должны быть указаны условия фотометрирования: номер светофильтра или длина волны (нм), размер кюветы (мм), время фотометрирования.

Кроме того, должна быть указана дата построения калибровочного графика. Калибровочный график необходимо периодически проверять по 2 — 3 концентрациям.

Наиболее распространенными приборами являются фотоэлектроколориметр ФЭК-56М, колориметр фотоэлектрический однолучевой КФО, колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2, КФК-2МП с микропроцессорной системой «Электроника» и спектрофотометр СФ-46.

Технические данные фотометрических приборов

Марка прибора	Спектральный диапазон, нм	Число светофильтров
ФЭК-56М	315 — 630	8
КФО	400 — 700	5
КФК-2 (КФК-2МП)	315 — 980	11
СФ-46	190 — 1100	—

Надежность результатов измерений при работе на фотоэлектроколориметрах и спектрофотометрах обеспечивается правильной установкой и эксплуатацией приборов. Поэтому приступать к измерениям можно только после тщательного ознакомления с описанием устройства прибора и правил его эксплуатации.

Потенциометрический анализ

Потенциометрией называется электрохимический метод инструментального анализа, основанный на зависимости электродного потенциала или ЭДС гальванического элемента от состава раствора.

Потенциометрия применяется для определения термодинамических характеристик реакций, стандартных электродных потенциалов, активности

и коэффициента активности электролитов, водородного показателя, концентраций растворов.

ПРИНЦИП МЕТОДА ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

В результате взаимодействия поверхности электрода с раствором на границе раздела фаз электрод - раствор возникает скачок потенциала, который называют электродным потенциалом. Величина электродного потенциала (E) зависит от температуры раствора (T), его концентрации (c) и может быть рассчитана по уравнению Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a \quad (1)$$

E° - значение электродного потенциала в стандартных условиях ($T = 298 \text{ К}$, $c = 1 \text{ моль/л}$),

n - заряд иона в растворе,

a - активность (концентрация) ионов в растворе,

F - число Фарадея, $F = 96500 \text{ Кл}$.

ЭДС гальванической цепи (E), составленной из двух электродов, погруженных в раствор электролита, равна разности их электродных потенциалов.

$$E = E_1 - E_2$$

Если потенциал одного из электродов зависит от концентрации данного иона в данном растворе, а потенциал другого не зависит от концентрации этого иона, то ЭДС гальванической цепи будет определяться только концентрацией данного иона. Тогда, измерив ЭДС гальванической цепи, можно рассчитать концентрацию данного иона по уравнению Нернста (1):

Наиболее важным моментом в потенциометрии является выбор электродов. По назначению электроды делятся на электроды сравнения и электроды определения. Электродами сравнения (или вспомогательными электродами) называют электроды, имеющие известный и стабильный потенциал, не зависящий от концентрации раствора.

К ним относятся: нормальный водородный, каломельный, хлорсеребряный.

Электроды определения (или индикаторные электроды) имеют переменный потенциал, зависящий от природы и концентрации данного иона в растворе.

Выбор индикаторного и вспомогательного электродов определяется характером решаемой задачи и типом протекающих реакций.

Рассмотрим основные случаи.

1. Потенциометрическое определение рН.

Потенциометрический метод определения рН основан на измерении ЭДС цепи, составленной из электрода, обладающего водородной функцией, и электрода сравнения. В качестве электродов с водородной функцией применяются хингидронный или стеклянный электроды, а в качестве электрода сравнения - хлорсеребряный электрод. В случае использования стеклянного электрода гальваническую цепь для определения рН можно схематически представить так.

Ag/AgCl./ 0,1 н HCl (стеклянная мембрана) H .

Измерение pH проводят с помощью pH- метра - милливольтметра, который представляет собой прибор для измерения разности потенциалов, (потенциометр, отградуированный в милливольты и в значениях pH. pH - метры позволяют определять с высокой точностью величины pH, pNa, pAg, pK, редокс - потенциалы и др.

2. Измерение окислительно - восстановительных потенциалов.

Для измерения окислительно - восстановительного потенциала раствора используют электроды из благородных металлов (Ag или Au), которые сами не принимают участия в реакциях, а служат для передачи электронов окислительно - восстановительной системы. Потенциал такого инертного электрода (в данном случае он является индикаторным) будет определяться только потенциалом данной системы.

В качестве электрода сравнения используют хлорсеребряный электрод.

3. Измерение активности (концентраций) отдельных ионов.

При измерении активности (концентраций) отдельных ионов применяют индикаторные электроды, потенциал которых зависит от активности (концентрации) данного иона. Индикаторный электрод в этом случае представляет ионоселективную мембрану, которая специфична только для данного иона. Такие электроды называют ионоселективными. Одни из них специфичны для катионов (H⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺, Ca²⁺, NH₄⁺, Ag⁺, Cu²⁺), другие - для анионов (F⁻, Cl⁻, Br⁻, J⁻, S²⁻, CN⁻).

В качестве электрода сравнения используют хлорсеребряный или каломельный электроды.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Потенциометрическое титрование основано на определении точки эквивалентности по резкому изменению потенциала электрода, реагирующего на изменение концентрации (активности) компонента раствора или продукта реакции.

Методы потенциометрического титрования классифицируют по типу реакции, лежащей в основе определения: нейтрализации, окисления - восстановления, осаждения, комплексообразования.

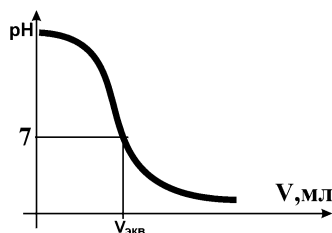
Потенциометрическое титрование выполняют следующим образом. В титруемый раствор помещают индикаторный электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) веществ, участвующих в реакции, и электрод сравнения. Эти электроды образуют гальванический элемент, который подключают к потенциометру (pH-метру или иономеру).

К раствору анализируемого вещества из бюретки прибавляют раствор взаимодействующего с ним реагента (рабочий раствор, титрант). Прибавление рабочего раствора ведут определенными дозами: крупными вдали от точки эквивалентности и мелкими - в непосредственной близости к этой точке при постоянном перемешивании.

При добавлении рабочего раствора активность потенциалообразующих ионов меняется. В результате изменяется и ЭДС. Зависимость ЭДС от объема

прибавленного рабочего раствора изображают графически и называют ее кривой титрования.

Кривая потенциометрического титрования состоит из нескольких участков,



отличающихся скоростью изменения потенциала. Начальный участок (до приливания 90 % всего теоретически необходимого количества титранта) характеризуется медленным изменением потенциала. Вблизи точки эквивалентности незначительное изменение концентрации потенциалоопределяющих ионов вызывает резкое изменение потенциала индикаторного электрода. В точке эквивалентности количество реагента, добавленного в титруемый раствор, строго эквивалентно количеству определяемого вещества. Прибавление титранта после точки эквивалентности незначительно изменяет величину потенциала.

Таким образом потенциометрическое титрование состоит:

1. в измерении потенциала индикаторного электрода в процессе титрования;
2. построение кривой титрования;
3. нахождение графически (или по вычислению) объема титранта в точке эквивалентности.

Требования к реакциям, используемым в потенциометрическом титровании

1. Реакции должны протекать строго количественно.
2. Равновесие основной химической и индикаторной реакций должно устанавливаться быстро.
3. Для каждого случая подбирать соответствующие электроды сравнения и индикаторные электроды, потенциал которых зависит от концентрации определяемого компонента.
4. В растворе не должны протекать побочные реакции.

Определение точки эквивалентности

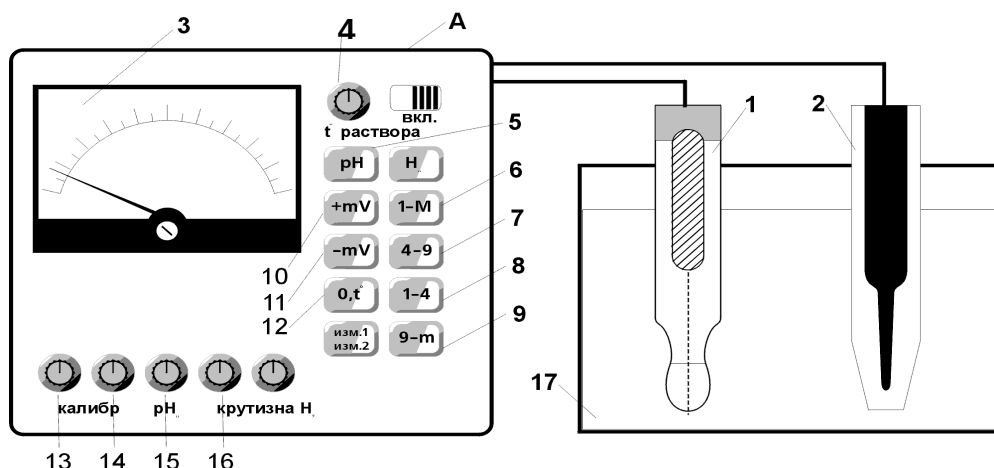
Основная задача потенциометрического титрования - определение количества или концентрации анализируемого вещества. Точность этого определения зависит от правильности определения точки эквивалентности.

Точку эквивалентности по кривой потенциометрического титрования находят графически, установив точку перегиба кривой титрования, построенной в координатах ЭДС - объем титранта.

Точность анализа зависит от точности установления титра и измерений объема титранта в точке эквивалентности.

ИНСТРУКЦИЯ ПО РАБОТЕ С pH- МЕТРОМ

Внешний вид pH-метра



- 1 - стеклянный электрод
- 2 - хлорсеребряный электрод
- 3 - милливольтметр со шкалой pH
- 4 - резистор и температура раствора
- 5 - кнопка включения измерений pH
- 6 - грубое измерение pH
- 7 - точное измерение pH в диапазоне pH = 1 - 4
- 8 - точное измерение pH в диапазоне pH = 4 - 9
- 10, 11 - кнопка измерения ЭДС
- 12 - кнопка включения и регулировки температуры
- 13 - 16 - ручки настройки.

ПОРЯДОК РАБОТЫ НА ПРИБОРЕ “pH - МЕТР” И ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ

1. Установить прибор на рабочем месте.
2. Проверить механический нуль показывающего прибора. При необходимости с помощью ручки “установка нуля” установить на нулевую отметку.
3. Присоединить провод заземления к зажиму заземления.
4. Установить переключку в розетку “Потенциометр”.
5. Перевести переключатель рода термокомпенсации в положение “Руч”.
6. Включить прибор в сеть.
7. Нажать кнопку “0,t” - и кнопку любого диапазона измерений (например: - 1 - 14).
8. Прогреть в течение 20 - 30 минут.
9. С помощью буферных растворов проверить показания приборов.

ИЗМЕРЕНИЕ pH

1. При ручной температурной компенсации нажать кнопку “0,t”. Ручкой “температура раствора” установить стрелку показывающего прибора против отметки, соответствующей температуре раствора.
2. Поместить электроды в исследуемый раствор.

3. Нажать кнопку диапазона рН1 - 14. (Отсчет показаний производить по нижней шкале прибора).

Для более точного определения значения рН нажать кнопку соответствующего узкого диапазона рН. (Отсчет показаний производить по верхней шкале прибора).

ПРИМЕЧАНИЕ. Перед использованием электроды каждый раз промывать дистиллированной водой.

Хроматографические методы анализа

Хроматография представляет собой метод разделения смеси веществ, основанный на различиях их физических или химических свойств, влияющих на распределение веществ между двумя фазами в условиях направленного движения одной (подвижной) фазы относительно другой (неподвижной). Хроматография может быть использована в аналитических, для установления качественного и (или) количественного состава смесей, или препаративных, для очистки или концентрирования веществ, целях. Существует ряд классификаций хроматографии в зависимости от используемых подвижных и неподвижных фаз, целей (препаративная, аналитическая, количественная, качественная), механизмов удерживания (адсорбционная, распределительная, ионообменная, эксклюзионная), вариантов проведения (колоночная, насадочная, капиллярная, плоскостная) и т. д., (табл.).

Фаза		Название	
Подвижная	Неподвижная	По агрегатному состоянию	По механизму удерживания
Газ	Твердая	Газо-адсорбционная	Адсорбционная
Жидкость	Твердая	Жидкостно- адсорбционная	
Газ	Жидкая	Газо-жидкостная	Распределительная или абсорбционная
Жидкость	Жидкая	Жидкость- жидкостная	Распределительная или абсорбционная
Жидкость	Ионит	Ионообменная	

Качественной характеристикой в хроматографии является какой-либо параметр удерживания (время, объем, расстояние, фактор удерживания) или специфический отклик в процессе детектирования (цвет пятна, наличие сигнала селективного детектора и др.). В большинстве практически используемых количественных определений наблюдается линейная зависимость сигнала детектора от количества определяемого вещества в пробе. При хроматографическом анализе применяются методы внешнего стандарта, калибровки, внутреннего стандарта, абсолютной калибровки, метод добавок, внутренней нормализации.

Плоскостная (тонкослойная и бумажная) хроматография

Тонкослойная хроматография проводится в тонком слое какого-либо сорбента, нанесенного на стеклянную или металлическую пластинку. Она применяется для быстрого разделения веществ, которое может быть основано на адсорбции, абсорбции или ионном обмене в зависимости от

характера сорбента и растворителей. Разделение веществ методом распределительной хроматографии на бумаге основано на различии коэффициентов распределения этих веществ между двумя несмешивающимися жидкостями, одна из которых находится в виде неподвижной фазы в порах бумаги (чаще всего вода). Качественной характеристикой в плоскостной хроматографии является фактор удерживания R_f , который определяется как отношение расстояния на бумаге (пластинке) от стартовой линии до центра пятна компонента к расстоянию от старта до фронта растворителя. Чем сильнее взаимодействует вещество с сорбентом, тем меньше значение R_f . Полуколичественные определения проводят на основании интенсивности пятен или их площади на бумаге или пластине.

Пример. При хроматографировании на бумаге величины R_f составили для вещества А 0,42, для вещества В 0,34, для вещества С 0,76. Какое из указанных веществ присутствует в исследуемом растворе, если в тех же условиях при пробегае растворителя 9,5 см пятно оказалось на расстоянии 3,2 см от старта?

Решение. Рассчитываем величины фактора удерживания в анализируемой смеси:

$$R_f = 3,2 / 9,5 = 0,337$$

Наиболее близкое значение $R_f = 0,34$ имеет вещество В, следовательно, исследуемый раствор содержит только В.

Ионообменная хроматография

В основе ионообменной хроматографии лежит обратимый обмен между ионами анализируемого раствора и ионогенными группами сорбента (ионита). Иониты представляют собой, как правило, полимерные органические соединения, содержащие функциональные группы, способные к обмену ионов. Иониты, способные к обмену катионов, называют катионитами (содержат сульфо-, карбоксильные, оксифенильные и другие аналогичные группировки). Аниониты — это ароматические или алифатические амины, а также четвертичные аммониевые основания, привитые к полимерной основе. Катионит, содержащий обменные ионы водорода, называют Н-формой катионита. Может быть катионит в солевой форме, когда он содержит способные к обмену катионы металлов. Анионит может находиться в ОН-форме или в форме, называемой хлоридной, карбонатной и др. Важным понятием в ионном обмене является обменная емкость, которая выражается максимальным количеством миллимоль эквивалентов ионов, которое может быть поглощено одним граммом ионита (измеряется ммоль/г). Различают динамическую и статическую обменную емкость. Последнюю определяют путем настаивания ионита с известным количеством кислоты или щелочи.

Газовая хроматография

Газовая хроматография применяется для разделения и анализа газов, жидкостей и твердых веществ с молярными массами приблизительно до

400—500 г/моль. В отличие от других видов хроматографии, газовая хроматография проводится при строго контролируемой температуре от 300 °С до отрицательных значений. При выходе из колонки детектором фиксируется какое-либо физическое или физико-химическое свойство элюата, зависящее от наличия в нем анализируемых веществ, и записывается в виде хроматограммы, которая имеет вид пиков (в большинстве случаев). Качественной характеристикой в газовой хроматографии является время удерживания, относительное время удерживания, объем удерживания, относительный объем удерживания, расстояние удерживания на хроматограмме, индекс удерживания и др. Для количественного анализа применяется несколько различных приемов: метод абсолютной калибровки, метод внутреннего стандарта, метод простой нормировки, метод внутренней нормировки. Все они основаны на измерении какого-либо параметра (площади пика, высоты пика, произведения времени удерживания на высоту пика и т. д.), пропорционального концентрации.

Список литературы

1. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн.: Учеб. для вузов. – М.: Дрофа, 2009. – Кн. 1. – 368 с.: ил. – Кн. 2. – 384 с.: ил.
2. Васильев В.П. и др. Аналитическая химия: Лабораторный практикум: Учеб. пособие для вузов. – М.: Дрофа, 2006. – 416 с.
3. Васильев В.П. и др. Сборник вопросов и задач по аналитической химии: Учеб. пособие для вузов. – М.: Дрофа, 2006. – 320 с.: ил.
4. Золотов Ю. А. Основы аналитической химии: В 2 кн.: Учеб. для вузов - М.: Академия, 2010. – Кн. 1. – 351 с. – Кн. 2. – 494 с.

Интернет ресурсы:

<http://cnit.vgta.vrn.ru> www.xumuk.ru, www.chem.msu.ru, www.himhelp.ru,
www.anachem.umu.se/ www.chemport.ru/ www.anchem.ru/ www.oglibrary.ru

Содержание

1. Производственный процесс и его структура в химической промышленности-----	5
Введение. -----	5
2. Понятие производственного процесса в химической промышленности-----	5
3. Структура производственного процесса-----	8
4. Принципы и формы организации производственного процесса-----	10
5. Краткий исторический очерк развития аналитической химии-----	13
6. Предмет, содержание и задачи аналитической химии-----	14
7. Классификация методов аналитической химии-----	15
8. Оценка результатов измерения.-----	16
9. Классификация погрешностей в химическом анализе-----	16
10. Систематические погрешности-----	17
11. Случайные погрешности-----	17
12. Математическая обработка результатов анализа-----	18
13. Значение аналитической химии-----	20
14. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ-----	21
15. Дробный и систематический методы анализа-----	21
16. АНАЛИТИЧЕСКАЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ-----	22
17. Классификация анионов и групповые реагенты-----	23
18. Общая характеристика анионов первой группы-----	24
19. Частные реакции анионов первой группы-----	25
20. Общая характеристика анионов второй группы-----	26
21. Частные реакции анионов второй группы-----	26
22. Общая характеристика анионов третьей группы-----	26
23. Количественный анализ-----	27
24. Ошибки при количественном анализе-----	28
25. Сущность гравиметрического анализа-----	28
26. Техника выполнения гравиметрического анализа-----	31
27. Основные операции гравиметрического анализа-----	32
28. Титриметрический анализ. Индикаторы-----	33
29. Классификация индикаторов-----	34
30. Интервал перехода индикаторов-----	36
31. Выбор индикатора-----	37
32. Требования к реакциям, лежащим в основе титриметрических методов анализа-----	38
33. Стандартизация раствора титранта-----	38
34. Метод отдельных навесок-----	39
35. Метод пипетирования-----	40
36. Кривые титрования-----	40
37. Основные приемы титриметрических определений-----	42
38. Основные методы титриметрического анализа-----	43
39. Погрешности титрования-----	44
40. Расчет результатов и погрешности прямого титрования при титровании всего раствора или его аликвоты-----	45
41. Теоретические основы титриметрического анализа-----	46
42. Способы ее фиксирования-----	47
43. РАСТВОРЫ С ТОЧНОЙ ИЗВЕСТНОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ-----	48
44. МЕРНАЯ ПОСУДА, ПРИМЕНЯЕМАЯ В ОБЪЕМНОМ АНАЛИЗЕ-----	48
45. Погрешности анализа и точность вычислений-----	49
46. МЕТОДЫ РЕДОКСИМЕТРИИ-----	50
47. Вычисление молярных масс эквивалентов окислителей и восстановителей-----	51
48. ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЯ-----	51

49. ИОДОМЕТРИЯ-----	52
50. Комплексные соединения-----	53
51. Комплексонометрия-----	56
52. ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ, ТРЕБОВАНИЯ К РЕАКЦИЯМ. АРГЕНТОМЕТРИЯ. МЕРКУРИМЕТРИЯ-----	58
53. АРГЕНТОМЕТРИЯ-----	59
54. СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЕЧНОЙ ТОЧКИ ТИТРОВАНИЯ-----	59
55. ТИОЦИАНОМЕТРИЯ, РОДАНОМЕТРИЯ-----	61.
56. МЕРКУРОМЕТРИЯ-----	61
57. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ (ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ) МЕТОДЫ АНАЛИЗА-----	62
58. Оптические методы анализа-----	62
59. Фотометрический анализ. Фотоколориметрия-----	63
60. Визуально-колориметрический метод. Метод стандартных серий-----	67
61. Фотометрический метод-----	67
62. Величина оптической плотности-----	68
63. Построение калибровочного графика -----	69
64. Подготовка к работе-----	69
65. Калибровочный график-----	70
66. Потенциометрический анализ-----	71
67. ПРИНЦИП МЕТОДА ПОТЕНЦИОМЕТРИИ-----	72
68. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ-----	73
69. Определение точки эквивалентности-----	74
70. ИНСТРУКЦИЯ ПО РАБОТЕ С pH- МЕТРОМ-----	75
71. ПОРЯДОК РАБОТЫ НА ПРИБОРЕ “ pH - МЕТР” И ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ-----	75
72. ИЗМЕРЕНИЕ pH-----	75
73. Хроматографические методы анализа-----	76
74. Плоскостная (тонкослойная и бумажная) хроматография-----	77
75. Ионообменная хроматография-----	77
76. Газовая хроматография-----	78
77. Список литературы-----	79
78.Содержание-----	80