

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Е. В. Радион

КЛАССИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА: ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

**Тексты лекций по дисциплинам «Аналитическая химия»
и «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа»
для студентов химико-технологических специальностей**

Минск 2013

УДК 543.21+543.24(042.4)
ББК 24.4я42
Р15

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом университета

Рецензенты:

кандидат химических наук,
доцент кафедры аналитической химии БГУ *А. П. Подтероб*;
кандидат химических наук, заведующий государственной лабораторией
пробирного анализа научно-производственного унитарного
предприятия «Унидрагмет БГУ» *М. Я. Таразевич*

Радион, Е. В.

Р15 Классические методы анализа: практическое применение :
тексты лекций по дисциплинам «Аналитическая химия»,
«Аналитическая химия и физико-химические методы анализа»
для студентов химико-технологических специальностей /
Е. В. Радион. – Минск : БГТУ, 2013. – 76 с.

В пособии рассматриваются практические вопросы использования классических методов анализа – гравиметрических и титриметрических. Особое внимание уделено аналитическим возможностям каждого метода, условиям проведения определений, метрологическим характеристикам, достоинствам и недостаткам. Рассмотрено современное оборудование для проведения анализа с использованием классических методов.

Предназначается для самостоятельной работы студентов химико-технологических специальностей: подготовка к выполнению и защите лабораторных работ по количественному анализу, подготовка к защите тем, сдаче зачета и экзамена.

УДК 543.21+543.24(042.4)
ББК 24.4я42

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2013
© Радион Е. В., 2013

ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия – это наука о методах и средствах определения химического состава веществ и материалов. Она тесно связана с повседневной практикой, поскольку без данных анализа о содержании в сырье или конечном продукте основных компонентов и примесей невозможно грамотное проведение технологического процесса в химической, фармацевтической и других отраслях промышленности.

В зависимости от поставленной задачи выделяют 3 группы методов аналитической химии:

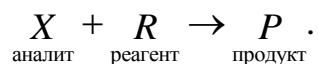
1) методы обнаружения позволяют установить, какие элементы или вещества (*аналиты*) присутствуют в пробе. Их используют для проведения *качественного анализа*;

2) методы определения позволяют установить количественное содержание аналитов в пробе и используются для проведения *количественного анализа*;

3) методы разделения позволяют выделить аналит и отделить мешающие компоненты. Их используют при проведении *качественного и количественного анализа*.

Существуют различные методы количественного анализа: химические, физико-химические, физические и др. *Химические методы анализа* основаны на использовании химических реакций. *Физические и физико-химические методы анализа* основаны на измерении различных физических свойств аналитов или продуктов их взаимодействия с определенными реагентами.

При проведении количественного анализа измеряют *аналитический сигнал* – физическую величину, связанную с количественным составом пробы. Если количественный анализ проводится с использованием химических методов, то в основе определения всегда лежит *химическая реакция*:



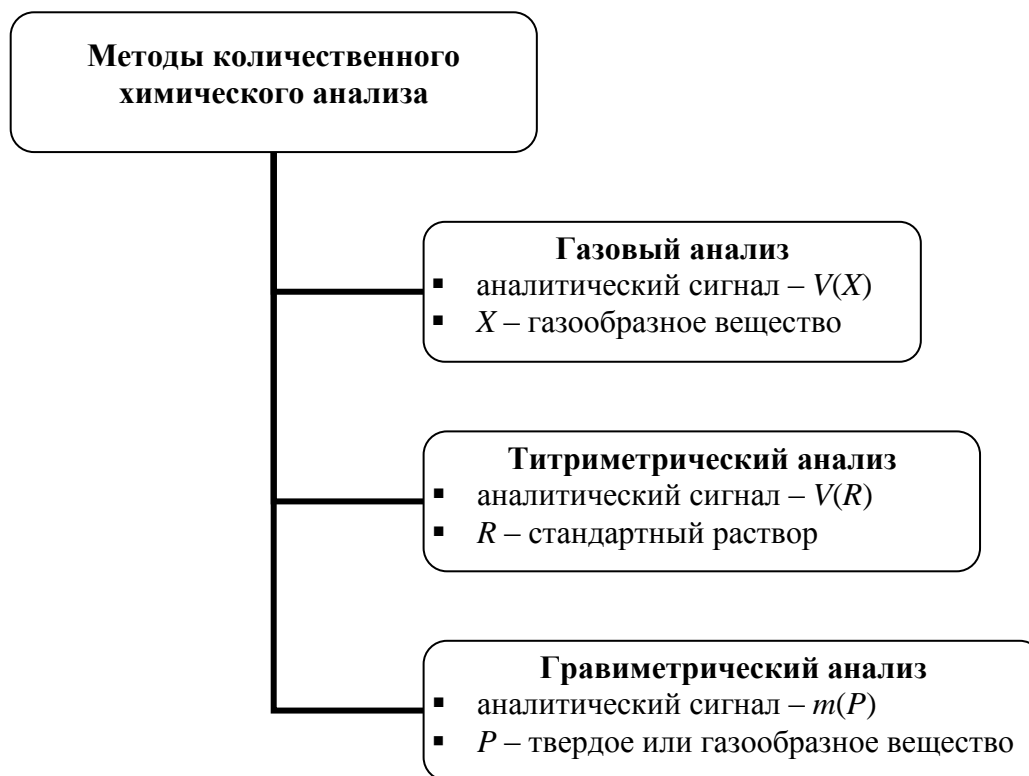
Существует 3 способа использования этой реакции в целях количественного анализа.

1. Можно фиксировать изменения, происходящие с аналитом *X*. Например, если вещество *X* является газообразным, то можно измерять его объем в ходе протекания реакции.

2. Можно измерить количество реагента *R*, которое израсходовалось на реакцию с аналитом *X*.

3. Можно измерить количество образовавшегося продукта реакции P , например, путем его взвешивания.

В соответствии с этим различают 3 группы методов количественного анализа:



Наибольшее значение среди химических методов количественного анализа имеют гравиметрические и титриметрические методы, которые называют *классическими методами анализа*. Эти методы являются стандартными для оценки правильности определения. Основная область их применения – прецизионное определение больших и средних количеств веществ.

Классические методы анализа широко используются на предприятиях химической промышленности для контроля хода технологического процесса, качества сырья и готовой продукции, промышленных отходов. На основе этих методов осуществляется и фармацевтический анализ – определение качества лекарств и лекарственных средств, которые производятся химико-фармацевтическими предприятиями.

В пособии рассмотрены практические вопросы использования классических методов аналитической химии. Теоретические основы методов рассматриваются на лекциях и изложены в учебниках и учебных пособиях.

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

(Лекции 6–7)

Общая характеристика метода

Гравиметрический метод анализа является одним из наиболее старых и точных классических методов. Он получил свое название от латинского слова *gravis* – тяжелый.

Гравиметрия – это метод количественного анализа, основанный на точном измерении массы аналита или его составных частей, выделенных в виде соединений точно известного, постоянного состава. *Например*, при определении содержания соли $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ выделяют из нее ион Fe^{3+} в виде соединения Fe_2O_3 , которое взвешивают. Затем по массе продукта реакции рассчитывают массу аналита.

Классификация гравиметрических методов

В зависимости от *способа отделения определяемого компонента* различают 3 гравиметрических метода:

- метод выделения;
- метод отгонки;
- метод осаждения.

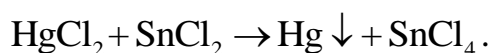
Метод выделения

Сущность метода заключается в том, что определяемый компонент (аналит) *выделяют* из пробы *в свободном состоянии* (в виде элемента). Затем его точно взвешивают.

Например, при определении катионов металлов их восстанавливают до свободного металла, который взвешивают:



По такой схеме проводят, в частности, определение ртути в солях, используя в качестве восстановителя соли олова (II):



Метод отгонки

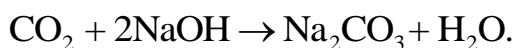
Сущность метода заключается в том, что определяемый компонент *отгоняют в виде летучего соединения*. Содержание аналита рассчитывают по изменению массы пробы в результате реакции.

В прямом методе отгонки взвешивают *отогнанное вещество*: газ, полученный при проведении реакции, пропускают через поглотитель, который взвешивают до и после опыта.

Например, при определении карбонатов сначала выделяют диоксид углерода, действуя на пробу кислотой:



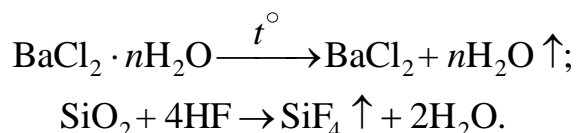
Полученный газ пропускают через сосуд с поглотителем – щелочью:



В результате поглощения продукта первой реакции масса поглотителя увеличивается, и по ее *приросту* можно рассчитать содержание CaCO_3 в пробе.

В косвенном методе отгонки взвешивают *остаток пробы* после удаления летучего компонента. О количестве аналита судят по *убыли* массы пробы.

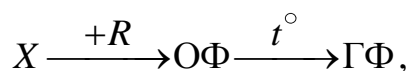
Например, косвенный метод отгонки часто используют для определения кристаллизационной воды в кристаллогидратах, диоксида кремния в образцах:



Метод осаждения

Сущность метода заключается в том, что определяемый компонент *осаждают в виде малорастворимого соединения*, которое фильтруют, прокаливают или высушивают, взвешивают и по массе продукта последней реакции рассчитывают массу аналита.

Схема анализа, который проводится с использованием метода осаждения, всегда имеет следующий вид:



где X – определяемое вещество, R – осадитель, ОФ – осаждаемая форма, ГФ – гравиметрическая форма.

Этапы определения по методу осаждения

При проведении гравиметрического анализа с использованием метода осаждения необходимо выполнить следующие основные операции в указанном порядке.

1. *Взятие навески* пробы на аналитических весах. Расчет величины навески делают по уравнению реакции так, чтобы масса ГФ для кристаллических осадков составила ~ 0,5 г, а для аморфных – ~ 0,1 г.

2. *Растворение навески* в подходящем растворителе.

3. *Осаждение* (получение ОФ).

4. *Фильтрование*. Осадок от раствора отделяют, используя различные фильтрующие материалы и изделия (бумажные беззольные фильтры, фарфоровые или стеклянные фильтрующие тигли), которые подбирают в зависимости от способа дальнейшей термообработки ОФ.

Так, если осадок будут *прокаливать* с целью получения ГФ, то используют для фильтрования бумажные беззольные фильтры или фарфоровые фильтрующие тигли. Если же предполагается *высушивать* осадок, то берут стеклянные фильтрующие тигли.

Для фильтрования и промывания осадков используют *метод декантации*: раствор сливают на фильтр, а осадок оставляют в стакане до окончания промывания. Затем количественно переносят на фильтр *промытый* осадок.

5. *Промывание* используют для удаления из осадка ионов, которые не могут улетучиться при дальнейшем прокаливании.

Для промывания осадков готовят специальные *промывные жидкости*. Если необходимо промыть аморфный осадок, то в промывной жидкости должен быть электролит-коагулятор, а для промывания кристаллического осадка используют промывной раствор, содержащий одноименные к осадку ионы для понижения растворимости.

Нельзя использовать большой объем промывной жидкости, поскольку в этом случае *потери осадка* за счет растворимости могут превысить точность взвешивания. Расчет количества промывок осадка можно провести по формуле:

$$C_n = C_0 \cdot \left(\frac{V_0}{V_0 + V} \right)^n,$$

где C_n – концентрация примесей, оставшихся в осадке после n -го промывания; C_0 – концентрация примесей в исходном растворе; V_0 – объем жидкости, удерживаемой осадком; V – объем одной порции промывной жидкости; n – количество промывок.

6. *Высушивание или прокаливание осадка* (получение ГФ). Высушивание проводят в сушильном шкафу, а прокаливание – в электропечи. Чаще всего высушивание используют при работе с органическими осадителями.

7. Взвешивание на аналитических весах.

8. Расчет результатов анализа с точностью: m , г – 0,0001; ω , % – 0,01; ω , доли ед. – 0,0001.

Техника выполнения основных операций, а также используемое для этого оборудование и посуда описаны в лабораторном практикуме [1, с. 32–39].

Расчет результатов гравиметрического определения

Для расчета результатов гравиметрического анализа требуется знание лишь молярных масс и стехиометрических соотношений. Расчет проводится по *стехиометрической схеме*:

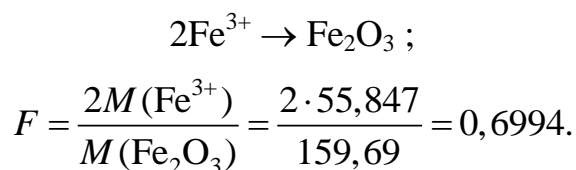
$$\begin{array}{c} m(X) - ? \\ a X \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} m(\Gamma\Phi) \\ b \Gamma\Phi \end{array} \Rightarrow \begin{array}{c} a \cdot M(X) \\ b \cdot M(\Gamma\Phi) \end{array}$$
$$m(X) = m(\Gamma\Phi) \cdot \frac{a \cdot M(X)}{b \cdot M(\Gamma\Phi)} = m(\Gamma\Phi) \cdot F,$$

где F – фактор пересчета (аналитический или стехиометрический множитель, гравиметрический фактор).

Фактор пересчета является табличной величиной [2, 3]. Его значение равно отношению молярной массы аналита к молярной массе гравиметрической формы с учетом стехиометрических коэффициентов:

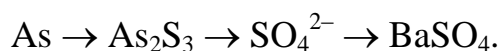
$$F = \frac{a \cdot M(X)}{b \cdot M(\Gamma\Phi)}.$$

Например, при определении железа (III) по схеме:

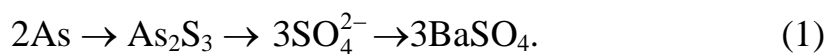


Гравиметрический фактор F численно равен массе аналита в граммах, соответствующей одному грамму гравиметрической формы.

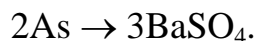
В случае *многостадийного* анализа поступают таким же образом. Например, мышьяк определяют, предварительно переведя его в сульфид и взвешивая BaSO_4 , полученный путем осаждения сульфат-ионов, которые образовались при окислении сульфида мышьяка:



В этой схеме анализа As выступает в роли аналита, а BaSO₄ – гравиметрической формы. Расставим стехиометрические коэффициенты по интересующим нас элементам (As и S):



Далее отбросим промежуточные соединения и получим окончательную стехиометрическую схему:



Следовательно, значение фактора пересчета равно:

$$F = \frac{2M(\text{As})}{3M(\text{BaSO}_4)} = \frac{2 \cdot 74,9216}{3 \cdot 233,39} = 0,2140,$$

а расчет результата определения по схеме (1) заключается в перемножении этого числа и экспериментально полученной массы BaSO₄:

$$m(\text{As}) = m(\text{BaSO}_4) \cdot 0,2140.$$

Таким образом, использование гравиметрических факторов значительно ускоряет и облегчает расчет результатов анализа в гравиметрии, позволяет избежать чисто арифметических ошибок при проведении арифметических действий с молярными массами.

Достоинства и недостатки гравиметрического метода анализа

Гравиметрия – один из наиболее старых и наиболее точных методов анализа. Предел определения в гравиметрии ограничивается растворимостью осадка и чувствительностью аналитических весов.

Гравиметрия – *наиболее точный* из химических методов анализа. Точность определения составляет в среднем 0,1–0,2%, иногда 0,005–0,01%. Кроме того, метод отличается *надежностью* полученных результатов. Благодаря этим *достоинствам* метод используют при проведении наиболее ответственных и требующих точности аналитических работ:

- при *арбитражных анализах*, которые проводят в случае возникновения разногласий между поставщиком и потребителем;
- для *аттестации* эталонных образцов;
- для определения концентрации *стандартных растворов* различных элементов;
- для *установления состава* веществ и материалов, в том числе новых минералов, синтезированных соединений и т. п.

К числу достоинств гравиметрии относится также отсутствие каких-либо стандартизаций или градуировок по стандартным образцам, необходимых почти в любом другом методе анализа. За счет всех этих преимуществ практическое применение гравиметрии остается очень широким.

Однако гравиметрический метод имеет ряд *недостатков*:

- *длительность* проведения анализа. На анализ затрачивается обычно несколько часов, чаще всего результат может быть получен только на второй день. Поэтому метод не применяют для контроля хода технологического процесса, а используют его для контроля качества сырья и готовой продукции;

- *трудоемкость*, связанная с необходимостью выполнения многих операций, описанных выше;

- *невысокая чувствительность*, в связи с чем трудно определять малые количества аналита. Гравиметрию практически не используют для анализа проб с массовой долей определяемого компонента ниже 0,1%. Оптимально, если концентрация его выше 1%, а чаще всего метод используют для анализа основного компонента при его массовой доле 30–90%.

- *малая избирательность* за счет того, что большинство осадителей не являются селективными реагентами и приходится проводить предварительное разделение компонентов с целью выделения аналита. Это приводит к увеличению времени, затрачиваемого на проведение анализа, а также снижает точность определения. Избирательность может быть повышена при использовании органических осадителей, приемов маскирования, регулирования рН и т. д.

Погрешности гравиметрии

Гравиметрия относится к методам, дающим наиболее правильные результаты. Поэтому, несмотря на то, что время, затрачиваемое на анализ, велико, этот метод применяется как проверочный в арбитражных анализах. Высокая правильность гравиметрии обусловлена тем, что здесь весьма мала систематическая ошибка измерения, связанная с точностью взвешивания на аналитических весах. Так, для весов с точностью взвешивания 0,0001 г систематическая ошибка измерения составляет:

$$\frac{s_x}{x} = \sqrt{\left(\frac{0,0001}{a}\right)^2 + \frac{1}{n} \cdot \left(\frac{0,0001}{m}\right)^2},$$

где a – навеска анализируемого вещества; n – число прокаливаний или высушиваний для получения постоянной массы; m – масса гравиметрической формы.

Например, при $a = 0,2598$ г, $m = 0,1754$ г и $n = 3$ получим:

$$\frac{s_x}{x} = \sqrt{\left(\frac{0,0001}{0,2598}\right)^2 + \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{0,0001}{0,1754}\right)^2} = 0,0005 = 0,05\% .$$

Систематические методические ошибки в гравиметрии могут быть учтены и уменьшены в ходе выполнения соответствующих операций. Как видно из табл. 1, завышенные результаты получаются либо вследствие загрязнения осадка посторонними примесями, не удаленными при промывании и прокаливании, либо из-за неправильно выбранной гравиметрической формы. Отрицательные ошибки возникают по многим причинам.

Таблица 1

Методические погрешности гравиметрии

Операция	Абсолютная погрешность	
	положительная (результат завышен)	отрицательная (результат занижен)
Выбор осадителя и расчет его количества	<ul style="list-style-type: none"> • нелетучий осадитель; • неселективный осадитель; • соосаждение посторонних ионов 	<ul style="list-style-type: none"> • высокая растворимость ОФ; • коллоидообразование; • недостаток осадителя; • слишком большой избыток осадителя \Rightarrow повышение растворимости ОФ за счет солевого эффекта или химических взаимодействий
Осаждение	соосаждение посторонних ионов	<ul style="list-style-type: none"> • недостаточное время созревания (кристаллические осадки); • коллоидообразование (аморфные осадки)
Фильтрование	–	неправильный выбор фильтра \Rightarrow прохождение частиц осадка через фильтр
Промывание	неправильно выбрана промывная жидкость \Rightarrow ионы, входящие в ее состав, не удаляются при дальнейшей термообработке	избыток промывной жидкости \Rightarrow растворение осадка в промывной жидкости, пептизация аморфного осадка
Получение ГФ	<ul style="list-style-type: none"> • неправильно выбрана температура прокаливания \Rightarrow получение другого химического состава; • гигроскопичность ГФ, поглощение CO_2 из воздуха 	<ul style="list-style-type: none"> • слишком высокая температура высушивания для осадков с органическими соединениями; • неверно выбранная температура прокаливания \Rightarrow получение другого химического состава

Для уменьшения погрешностей анализа желательно, чтобы гравиметрическая форма имела возможно бóльшую молярную массу, а содержание определяемого элемента в молекуле было меньшим. Эти требования могут быть выполнены путем правильного выбора реагента-осадителя, условий осаждения, фильтрования, промывания и прокаливания осадка.

Основные источники систематических ошибок – загрязнение осаждаемой формы и потери, связанные с растворимостью осадков или с превращением ОФ в ГФ.

Аналитические возможности гравиметрических методов

Гравиметрия – один из наиболее универсальных методов. Он применяется для определения практически любого элемента в самых разных объектах.

Аналитические возможности метода выделения

Метод выделения используют для определения аналитов, которые *устойчивы в свободном состоянии*, т. е. в виде элемента, например, металлов, стоящих в электрохимическом ряду напряжений после водорода (Au, Ag, Cu, Hg, Pt и др.).

Так, определение золота в сплавах проводят следующим образом. Растворяют навеску сплава в царской водке и добавляют к полученному раствору пероксид водорода, который восстанавливает ионы золота до элементного золота:



Выделившееся золото отфильтровывают, промывают, высушивают и взвешивают.

Вместо проведения химической реакции под действием определенного реагента можно использовать действие электрического тока в процессе электролиза на одном из электродов. Такой метод анализа называется *электрогравиметрическим*. При этом определяемый компонент выделяют на электроде, затем электрод с выделившимся аналитом промывают, высушивают и взвешивают. По увеличению массы электрода находят массу выделившегося вещества. Так анализируют, например, сплавы золота и меди.

Аналитические возможности метода отгонки

Метод отгонки используют при анализе веществ, которые образуют при нагревании или в ходе какой-либо химической реакции ле-

тучие продукты, например, карбонатов, нитратов и т. д. Кроме того, этим методом удобно определять влажность материалов, кристаллизационную воду в кристаллогидратах и потери при прокаливании (п. п. п.).

Прямой метод отгонки широко применяется для определения CO_2 . После обработки образца, например, карбонатной породы, кислотой выделившийся CO_2 отгоняют в предварительно взвешенный сосуд, содержащий поглотитель (натронная известь – смесь NaOH и CaO ; аскарит – асбест, пропитанный NaOH). По увеличению массы сосуда судят о содержании CO_2 в образце.

Можно применять прямой метод отгонки и для определения адсорбированной или кристаллизационной воды. В этом случае для поглощения паров воды в качестве адсорбента используют вещества, энергично поглощающие влагу, например, безводные соли перхлорат магния $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, хлорид кальция CaCl_2 и др.

Косвенный метод отгонки часто используют для определения содержания воды. Для этого навеску образца высушивают при определенной температуре и по убыли массы судят о количестве воды. Конкретные условия (температура, продолжительность высушивания) определяются природой анализируемого объекта и указываются в методике анализа. Иногда при определении воды пробу выдерживают в эксикаторе с энергичным водоотнимающим веществом (P_2O_5 , концентрированная H_2SO_4 и др.) с целью ее обезвоживания.

Методы отгонки иногда применяют в сочетании с экстракцией. Аналит извлекают из водного раствора органическим растворителем (например, хлороформом) в органическую фазу, которую затем отделяют от водной фазы. Органический растворитель (экстрагент) отгоняют и взвешивают полученный сухой остаток.

В целом методы отгонки не универсальны и малочисленны.

Аналитические возможности метода осаждения

Метод осаждения – один из самых распространенных и основательно разработанных в гравиметрическом анализе. Чаще всего его используют для определения ионов, дающих малорастворимые соединения (МРС). На основе методов осаждения разработаны гравиметрические способы и методики определения большинства катионов металлов, анионов, а также ряда органических веществ с использованием неорганических и органических осадителей.

Использование гравиметрии в анализе органических веществ

Гравиметрический метод имеет ограниченное применение в анализе органических веществ. Принципиальных различий между гравиметрическим анализом органических и неорганических соединений нет. В аналитической химии органических веществ *метод осаждения* можно применить, если удастся получить пригодный для гравиметрического определения осадок, действуя на органическое вещество подходящим осадителем. Так определяют салициловую кислоту по реакции с иодом, взвешивая желтый осадок тетраиодфениленхинона; ацетилсалициловую кислоту (аспирин) после ее гидролиза до салициловой кислоты; никотин, осаждавая его с кремневольфрамовой кислотой и т. д.

В гравиметрическом анализе органических соединений используется способность некоторых реагентов вступать во взаимодействие с *функциональными группами* (карбонильной, азо-, сульфо- и др.). Таким образом, становится возможным анализировать целый класс веществ, имеющих данную группу. Например, карбонильную группу можно определить, проведя реакцию с 2,4-динитрофенилгидразином и взвесив полученный продукт $RR'C=N-NHC_6H_3(NO_2)_2$. Сульфогруппы определяют после осаждения в виде $BaSO_4$. Органические соединения, содержащие фосфатную группу, можно определить осаждением в виде их солей с ионами бария.

В последнее время гравиметрический анализ органических соединений успешно развивается.

Применение гравиметрии в фармацевтическом анализе

Задачей *фармацевтического анализа* является определение качества лекарств и лекарственных средств. Он включает в себя анализ лекарственных препаратов, лекарственного сырья, контроль производства лекарств и т. д. Для контроля качества лекарственных средств используют *фармакопейные методы анализа*, т. е. методы, включенные в *Государственную Фармакопею* – сборник обязательных общегосударственных стандартов и положений, нормирующих качество лекарственных средств.

Гравиметрия – фармакопейный метод анализа. Гравиметрические методы используют при контроле качества лекарственных препаратов

и растительного сырья для определения таких показателей, как содержание общей золы – зольного остатка после сжигания и прокаливания анализируемого образца, сульфатной золы, а также золы, не растворимой в хлороводородной кислоте.

Известны методики гравиметрического определения органических лекарственных веществ с использованием различных химических реакций: кислотно-основного взаимодействия, образования МРС, реакций синтеза.

Методом выделения определяют содержание экстрактивных веществ в лекарственном растительном сырье.

Прямой метод отгонки применяют для определения содержания воды в лечебных препаратах (фармакопейный метод). Для этого в колбу, соединенную с обратным холодильником и градуированным приемником для сбора конденсата, вносят навеску пробы, прибавляют толуол или ксилол и кипятят содержимое колбы. Вода медленно испаряется и конденсируется в обратном холодильнике, стекая по каплям в приемник. Далее измеряют объем собранной в приемнике воды и, учитывая ее плотность, рассчитывают массу отогнанной воды.

Косвенные методы отгонки широко используются для определения содержания летучих веществ (включая слабосвязанную воду) в лекарственных препаратах, а также для определения сухого остатка в настойках и экстрактах.

Гравиметрическое определение потери массы при высушивании лекарственных препаратов – это универсальный фармакопейный метод, применяемый при контроле качества многих лечебных средств. Он является одним из наиболее распространенных методов контроля качества лечебных средств, прост по выполнению, универсален и систематически используется при анализе многих десятков и сотен лекарственных препаратов в контрольно-аналитических лабораториях. Так, определение потери массы при высушивании косвенным методом отгонки является одним из обязательных фармакопейных тестов для многих лекарственных препаратов, в основном субстанций, например, анальгина, витаминов В₂, В₆, В₁₂, глюкозы, дибазола, димедрола, желатина медицинского, кодеина, кофеина, метилтестостерона, нафтизина, никотиновой кислоты, парацетамола, тетрациклина гидрохлорида, фенаcetина, фталазола, фтивазиды и др.

Методы отгонки *в сочетании с экстракцией* применяют в количественном анализе органических лекарственных препаратов. Так анализируют хинина гидрохлорид, натриевые соли барбитуратов и др. Например, определение хинина гидрохлорида в лекарственных

препаратах проводят следующим образом. Препарат растворяют в воде, добавляют щелочь. Гидрохлорид хинина переходит в хинин. Полученный хинин экстрагируют хлороформом. Отделяют хлороформный слой и отгоняют хлороформ. Остаток, состоящий из чистого хинина, высушивают и взвешивают.

Метод осаждения используется, в частности, для определения сульфата натрия Na_2SO_4 , который входит в состав некоторых лекарственных средств. При этом осаждаемой и гравиметрической формой является BaSO_4 .

Современное весовое оборудование

Одной из основных операций метода является взвешивание на аналитических весах. *Аналитические весы* – это точный измерительный прибор, позволяющий проводить определение массы с точностью не менее 0,0001 г. В настоящее время взвешивание проводят на *электронных весах* (рис. 1).



Рис. 1. Электронные весы

В зависимости от точности взвешивания различают следующие типы весов:

- *технические (прецизионные)* весы – позволяют проводить взвешивание с погрешностью $\pm 0,01$ г (рис. 1, слева);
- *аналитические* весы (погрешность взвешивания $\pm 0,0001$ г) (рис. 2);
- *полумикроаналитические* весы (погрешность взвешивания $\pm 0,01$ мг, т. е. $\pm 0,00001$ г).



Рис. 2. Аналитические весы

По уровню функциональности различают весы классического и профессионального уровней.

Весы классического уровня – это недорогие и надежные весы для решения обычных задач взвешивания. Они имеют также некоторые дополнительные возможности: счет штук мелких деталей, процентное взвешивание, более 10 дополнительных единиц массы (карат, унция, фунт и др.).

Весы профессионального уровня – это весы для сверхточных измерений, имеют уникальные возможности – взвешивание с погрешностью до 0,1 мкг (0,0000001 г), бесконтактное управление. Имеют все те же дополнительные возможности, что и весы классического уровня. Кроме того, с их помощью можно проводить динамическое взвешивание, составление рецептур, определение плотности, калибрование пипеток и т. д.

Основные элементы электронных весов:

– *взвешивающий модуль (измерительная ячейка)*. Принцип действия основан на компенсации веса груза электромагнитной силой, которая создается системой автоматического уравнивания;

– терминал весов – это сенсорный дисплей со встроенными программами и меню. К нему можно подключить компьютер и внешний принтер для записи и передачи результатов.

При подключении внешнего принтера или компьютера весы обеспечивают запись и передачу результатов измерений и калибровочных данных в полном соответствии с требованиями общепринятых международных стандартов качества ISO и GLP (англ. *Good Laboratory Practice*, нем. *Gute Laborpraxis* – «Хорошая лабораторная практика»; система нормативов, главной задачей которой является обеспечение возможности полного прослеживания и восстановления всего хода исследования).

Модуль и терминал могут быть объединены либо разнесены. Весами можно управлять дистанционно, не прикасаясь к клавишам, что является особенно важным при необходимости взвешивания токсичных или радиоактивных веществ. Можно установить взвешивающую платформу под тягу или в бокс, а терминал разместить вне опасной зоны (на расстоянии до 4 м).

Для запуска встроенных программ и функций есть пиктограммы с подсказками. На цифровом сенсорном дисплее отображаются значения масс и другие результаты. Экран содержит настраиваемые области для вывода других данных – индикация взятия навески, массы тар, результаты статистической обработки и др. Задачи выбираются в библиотеке пользователей.

Весы являются важным средством измерения, от точности которого зависит достоверность результатов анализа в целом. В системах качества GMP/GLP/ISO взвешиванию уделено значительное внимание. Например, весы требуется регулярно калибровать; точность калибровки должна периодически тестироваться внешней гирей; ключевые параметры необходимо защищать паролем, а их изменение следует архивировать; отчеты обязаны содержать дату, время, тип весов и имя оператора. Все это подразумевает наличие сложного программного обеспечения в сочетании с дружественным, интуитивно понятным интерфейсом.

Иногда точное взвешивание является частью технологического процесса. С помощью современных электронных весов можно расфасовывать мелкие детали или взвешивать дорогостоящие материалы с высокой точностью. На многих производствах стоит задача точного воспроизведения весовых композиций: при изготовлении краски заданного цвета, при отработке рецептов в фармацевтическом производстве, при разработке новой продукции в пищевой промышленности и т. д. Современные весы автоматически контролируют соблюдение пропорций компонентов и сигнализируют в случае ошибки.

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

(Лекции 8–10, 14–16)

Общая характеристика метода

Титриметрический метод анализа является одним из наиболее важных методов количественного анализа.

Титриметрия – это метод количественного анализа, основанный на точном измерении объема раствора реагента (R) с точно известной концентрацией, который израсходован на реакцию с аналитом (X):



Таким образом, аналитическим сигналом в титриметрии является объем раствора реагента $V(R)$. Точность измерения объема (мл) должна составлять 1–2 знака после запятой, обычно 0,1 или 0,05 мл.

Основной операцией метода является титрование с помощью бюретки. *Бюретка* – это точный измерительный сосуд, позволяющий проводить определение объема раствора с точностью не менее 0,1 мл (рис. 3).

Титрование – это процесс добавления раствора реагента (титранта, рабочего раствора) из бюретки к раствору аналита до тех пор, пока весь аналит не прореагирует. Момент окончания реакции между X и R фиксируют визуально по *аналитическому эффекту* (изменение, появление или исчезновение окраски; выпадение или растворение осадка). Для этого при титровании используют *индикаторы*.

Момент титрования, когда количество вещества эквивалента добавленного титранта становится равным количеству вещества эквивалента аналита

$$n\left(\frac{1}{z} X\right) = n\left(\frac{1}{z} R\right),$$

называется *точкой эквивалентности (стехиометричности)*. Надо отметить, что на практике с помощью индикатора фиксируют чаще всего не саму точку эквивалентности (т. э.), а *конечную точку титрования* (к. т. т.), в которой наблюдается видимый аналитический эффект.

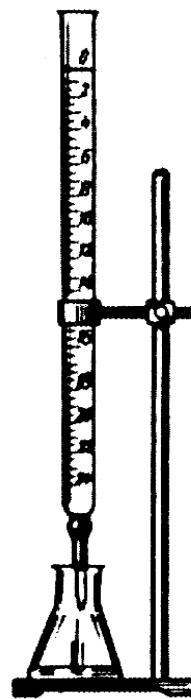


Рис. 3. Бюретка

Преимуществами титриметрического метода анализа являются:

- быстрота проведения анализа (обычно несколько минут);
- простота выполнения анализа (всего одна операция) и оборудования (бюретка);
- высокая точность, равная 0,5% (зависит от точности определения концентрации и точности измерения объема);
- возможность использования реакций всех 4 типов, протекающих в растворах, в связи с чем метод используется чаще гравиметрического;
- низкая стоимость анализа;
- универсальность: метод пригоден для анализа органических и неорганических веществ, водных и неводных растворов.

Важнейший недостаток метода – меньшая точность по сравнению с гравиметрией. Это обусловлено тем, что точность измерения объема с помощью бюретки ниже точности взвешивания на аналитических весах.

Классификация титриметрических методов анализа

В зависимости от *типа химической реакции*, которая протекает при титровании, различают 4 группы титриметрических методов анализа:

- *кислотно-основное титрование* (или *метод нейтрализации*) – основано на использовании реакций кислотно-основного взаимодействия; в качестве титрантов применяются растворы сильных кислот и сильных оснований;
- *окислительно-восстановительное титрование* – основано на использовании окислительно-восстановительных реакций; в качестве титрантов применяются растворы окислителей и восстановителей;
- *комплексометрическое титрование* – основано на использовании реакций комплексообразования; в качестве титрантов применяются растворы металлов-комплексообразователей или лигандов;
- *осадительное титрование* – основано на использовании реакций осаждения; в качестве титрантов применяются растворы, содержащие катионы или анионы-осадители.

Общая схема титриметрического анализа

Общая схема титриметрического анализа включает следующие необходимые *этапы*:

- 1) взятие и растворение навески;
- 2) приготовление растворов титрантов и установление их точной концентрации (стандартизация);
- 3) создание условий для протекания реакции (температура, pH, ионная сила, концентрация реагирующих веществ, введение катализатора и др.);
- 4) титрование;
- 5) расчет результатов анализа по закону эквивалентов с требуемой точностью (табл. 2).

Таблица 2

Точность расчета результатов анализа в титриметрии

Величина	Точность расчета	Примеры записи
Концентрация	4 значащие цифры (т. е. 4 цифры, начиная с первой ненулевой)	$C(1/2 \text{Ca}^{2+}) = 0,09870$ н $C(\text{NaOH}) = 0,1037$ моль/л $\rho^*(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,076$ г/л $T(\text{KMnO}_4) = 0,003456$ г/л $T(\text{HCl}/\text{CaO}) = 0,001463$ г/л
Масса, г	4 знака после запятой	$m(\text{Fe}^{3+}) = 0,0264$ г
Массовая доля, %	2 знака после запятой	$\omega(\text{MgCO}_3) = 31,27\%$

Техника выполнения основных операций, а также используемая для этого мерная и другая посуда описаны в лабораторном практикуме [1, с. 49–57].

Стандартные и вспомогательные растворы

В титриметрии в качестве титрантов (рабочих растворов) используют только *стандартные растворы* – растворы, концентрация которых точно известна.

Стандартные растворы готовят с использованием *аналитических весов* и *точной мерной посуды*, к которой относятся бюретки (рис. 3), пипетки (рис. 4) и мерные колбы (рис. 5). Концентрацию стандартных растворов записывают с точностью до *четвертой значащей цифры*.

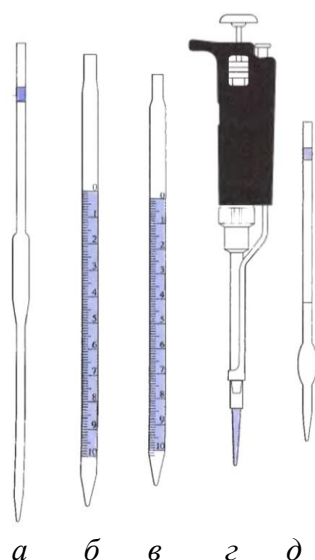


Рис. 4. Пипетки:

a, д – пипетки Мора;
б, в – градуированные пипетки;
г – автоматическая пипетка

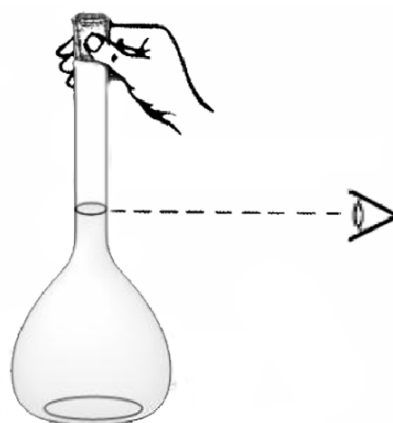


Рис. 5. Мерная колба

Все остальные растворы, применяемые для анализа, называются *вспомогательными*. Их концентрация известна с точностью от 1 до 3 значащих цифр. Для их приготовления используют *технические весы* и *мерную посуду с ориентировочными делениями*, к которой относятся мерные цилиндры, мерные пробирки и мензурки (рис. 6, 7).

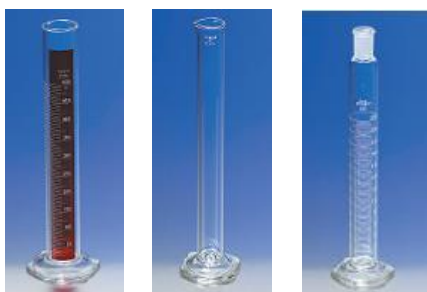


Рис. 6. Мерные цилиндры



Рис. 7. Мензурки

Способы выражения концентрации стандартных и вспомогательных растворов

В титриметрии используют следующие способы выражения концентрации стандартных и вспомогательных растворов:

Стандартные растворы	Вспомогательные растворы
Молярная концентрация эквивалента $C(\frac{1}{z}A)$, моль/л	
Молярная концентрация $C(A)$, моль/л	
Массовая концентрация $\rho^*(A)$, г/л и др. ед.	
Титр $T(A)$, г/мл	–
Титр по определяемому веществу $T(R/X)$, г/мл	–
–	Массовая доля $\omega(A)$, % или доли ед.

Молярная концентрация показывает, сколько моль вещества содержится в 1 л раствора. Например, $C(\text{KMnO}_4) = 0,02345$ моль/л или $C(\text{KMnO}_4) = 0,02345$ М.

Молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация) показывает, сколько моль эквивалентов вещества содержится в 1 л раствора. Например, $C(1/5 \text{KMnO}_4) = 0,05$ моль/л или $C(1/5 \text{KMnO}_4) = 0,05$ н.

Массовая концентрация – это отношение массы вещества (в любых единицах измерения) к объему раствора (в любых единицах измерения):

$$\rho^*(X) = \frac{m(X)}{V(p-pa)}$$

В аналитической химии чаще всего используют массовую концентрацию, выраженную в г/л. Она показывает, сколько граммов вещества содержится в 1 л раствора. Например, $\rho^*(\text{H}_2\text{SO}_4) = 12,73$ г/л.

Титр – это частный случай массовой концентрации, если она выражена в г/мл. Показывает, сколько граммов вещества содержится в 1 мл раствора. Например, $T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,002374$ г/мл.

Титр связан с молярной концентрацией эквивалента:

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

Титр по определяемому веществу показывает, сколько граммов определяемого вещества X можно оттитровать 1 мл раствора титранта R . Например, $T(\text{HCl}/\text{CaCO}_3) = 0,008261$ г/мл, т. е. 1 мл раствора HCl вступает в реакцию с 0,008261 г CaCO_3 .

Титр по определяемому веществу связан с молярной концентрацией эквивалента титранта:

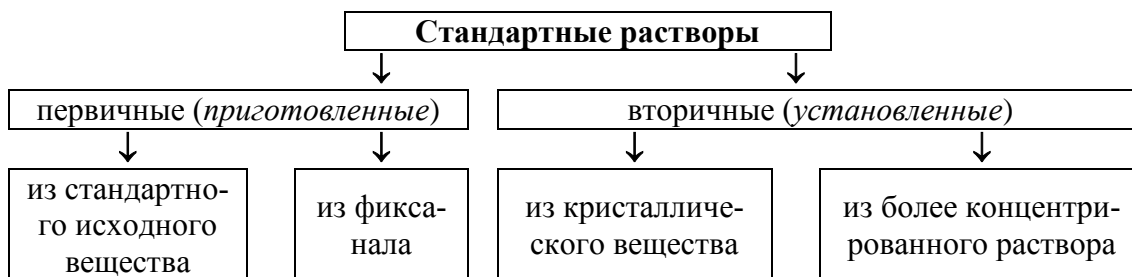
$$T(R/X) = \frac{m(X)}{V(R)} = \frac{C(\frac{1}{z}R) \cdot M(\frac{1}{z}X)}{1000}$$

Этот способ выражения концентрации титранта позволяет легко рассчитывать массу определяемого вещества в пробе по результатам титрования:

$$m(X) = T(R) \cdot V(R)$$

Виды стандартных растворов и способы их приготовления

Различают *первичные* и *вторичные* стандартные растворы. Все возможные способы их приготовления представлены на схеме:



Первичный стандартный раствор можно приготовить сразу с точно известной концентрацией и не стандартизировать.

Способы приготовления первичных стандартных растворов

1. Из кристаллического стандартного вещества (установочного вещества, исходного вещества, первичного стандарта). Взвешивают на аналитических весах точную навеску стандартного вещества, переносят в мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде, затем доводят до метки (рис. 8).



Рис. 8. Приготовление первичного стандартного раствора из кристаллического стандартного вещества

Ориентировочную массу навески вещества для приготовления раствора рассчитывают по формуле

$$m(A) = C\left(\frac{1}{z}A\right) \cdot V(A) \cdot M\left(\frac{1}{z}A\right).$$

После взятия навески и ее растворения в мерной колбе рассчитывают точную концентрацию приготовленного раствора по формуле

$$C\left(\frac{1}{z}A\right) = \frac{m(A)}{M\left(\frac{1}{z}A\right) \cdot V(A)}.$$

Например, надо приготовить 100 мл 0,1 н. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$) из кристаллического препарата $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Рассчитали ориентировочную массу навески:

$$\begin{aligned} m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) &= C\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\right) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \times \\ &\times M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}\right) = 0,1 \cdot 0,1 \cdot 190,686 = 1,9069 \text{ г.} \end{aligned}$$

Затем провели взятие навески на аналитических весах:

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 1,9371 \text{ г,}$$

перенесли ее в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, растворили и довели дистиллированной водой до метки. Рассчитаем точную концентрацию полученного первичного стандартного раствора:

$$C\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\right) = \frac{1,9371}{190,686 \cdot 0,1} = 0,1016 \text{ моль/л.}$$

Кристаллическое вещество для приготовления первичного стандартного раствора должно соответствовать ряду *требований* (см. дальше). Если взять вещество, удовлетворяющее этим требованиям, взвесить его на аналитических весах и растворить в мерной колбе, то получится первичный стандартный раствор.

2. Из фиксанала (стандарт-титра). Фиксанал – это точно отвешенная масса твердого вещества квалификации «х. ч.» или точно отмеренный объем его раствора, помещенные в запаянные стеклянные ампулы. Содержимое ампулы 1 переносят через воронку 2 в мерную колбу 4, разбивая бойком 3, разбавляют до метки и получают раствор с точно известной концентрацией (рис. 9). Применение фиксаналов значительно сокращает время на приготовление стандартных растворов.

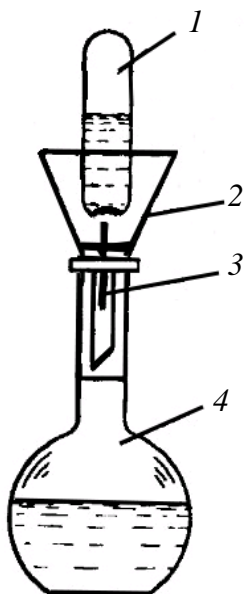


Рис. 9. Приготовление первичного стандартного раствора из фиксана

Поскольку чаще всего в ампуле содержится 0,1 моль-экв вещества, то концентрацию стандартного раствора, приготовленного из фиксана в мерной колбе вместимостью V , находят по формуле

$$C\left(\frac{1}{z}A\right) = \frac{n\left(\frac{1}{z}A\right)}{V(A)} = \frac{0,1}{V(A)}.$$

Вторичный стандартный раствор готовят в два этапа.

1. Готовят раствор с *примерно* известной концентрацией из кристаллического вещества или из более концентрированного раствора, используя *технические* весы и мерную посуду с *ориентировочными* делениями (мерные цилиндры, стаканы с делениями).

2. Определяют его *точную* концентрацию (стандартизируют) путем титрования первичного стандартного раствора.

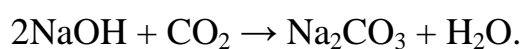
Например, рабочие растворы HCl и NaOH можно приготовить как *вторичные стандарты* путем разбавления более концентрированных растворов с последующей стандартизацией по *первичным стандартным растворам* тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Концентрацию растворов установочных веществ задают близкой к концентрации рабочих растворов.

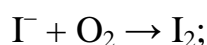
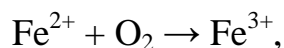
Требования к установочному веществу

Кристаллическое вещество для приготовления первичного стандартного раствора должно соответствовать ряду *требований*:

- состав вещества должен строго соответствовать его формуле;
- вещество должно быть устойчиво на воздухе (не должно окисляться, поглощать CO_2 , H_2O) при хранении в твердом состоянии и в растворе. Например, из кристаллического препарата NaOH невозможно приготовить первичный стандартный раствор, поскольку на воздухе протекает реакция:



При хранении растворов, содержащих соединения железа (II), растворов иодидов металлов происходит окисление их кислородом воздуха:



– вещество должно быть хорошо растворимым, нелетучим, желательно безводным;

– вещество должно быть чистым (квалификации не ниже «х. ч.» или «ч. д. а.» (см. табл. 3). *Внимание!* Вещества квалификации «тех.» и «ч.» в аналитической химии не используются;

– вещество должно легко очищаться от примесей перекристаллизацией;

– вещество должно иметь большую молярную массу эквивалента (тогда ошибка при взятии навески будет меньше);

– вещество должно быть доступным и недорогим.

Таблица 3

Квалификация реактивов по чистоте

Обозначение	Наименование	Цвет маркировочной полосы	Содержание примесей
ос. ч.	особой чистоты	желтый	↑ возрастает ↓
х. ч.	химически чистый	красный	
ч. д. а.	чистый для анализа	синий	
ч.	чистый	зеленый	
техн.	технический	коричневый	

Расчет результатов титриметрического анализа

Расчет результатов анализа в титриметрии проводят только по *закону эквивалентов*, согласно которому *вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах*.

Формы записи закона эквивалентов (X – определяемый компонент, R – титрант, $\frac{1}{z}$ – фактор эквивалентности):

$$1) n\left(\frac{1}{z} X\right) = n\left(\frac{1}{z} R\right).$$

Это универсальная форма записи, подходит для любого титрования.

$$2) C\left(\frac{1}{z} X\right) \cdot V(X) = C\left(\frac{1}{z} R\right) \cdot V(R).$$

В таком виде закон эквивалентов записывают, если для титрования отобрана *аликвотная часть* раствора анализируемого вещества $V(X)$.

$$3) \frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z}X\right)} = \frac{m(R)}{M\left(\frac{1}{z}R\right)}.$$

Эта форма записи используется, если концентрация титранта задана в виде титра $T(R)$, от которого можно легко перейти к массе титранта:

$$m(R) = T(R) \cdot V(R).$$

$$4) \frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z}X\right)} = C\left(\frac{1}{z}R\right) \cdot V(R).$$

В таком виде закон эквивалентов записывают, если титрование определяемого вещества X проводили в *произвольном объеме*.

В зависимости от того, что известно и что необходимо рассчитать, *выбирают одну из указанных форм закона эквивалентов*. Все расчеты должны быть выполнены рационально, т. е. минимальным количеством действий. Помимо закона эквивалентов для выполнения расчетов используются формулы, которые приведены в табл. 4.

Таблица 4

Расчет результатов анализа в титриметрии

Величина	Расчетная формула
Масса $m(X)$, г	<p>Расчет массы аналита по результатам титрования:</p> $m(X) = C\left(\frac{1}{z}R\right) \cdot V(R) \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right)$ <p>Расчет массы вещества в определенном объеме раствора:</p> $m(X) = C\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot V(X) \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right)$
Массовая доля $\omega(X)$, %	$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{навески или раствора}}} \cdot 100\%$
Молярная масса эквивалента $M\left(\frac{1}{z}X\right)$, г/моль	<p>Рассчитывается по таблице Д. И. Менделеева или находится по справочнику, при этом</p> $M\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{1}{z} \cdot M(X)$

Величина	Расчетная формула
Молярная концентрация $C(X)$, моль/л	$C(X) = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V(X)}$
Молярная концентрация эквивалента $C(\frac{1}{z} X)$, моль/л	<p>При приготовлении растворов:</p> $C(\frac{1}{z} X) = \frac{m(X)}{M(\frac{1}{z} X) \cdot V(X)}$ <p>При титровании – по закону эквивалентов:</p> $C(\frac{1}{z} X) = \frac{C(\frac{1}{z} R) \cdot V(R)}{V(X)}$
Массовая концентрация $\rho^*(X)$, г/л, мг/л, мкг/л, кг/дм ³ и другие единицы	$\rho^*(X) = \frac{m(X)}{V(X)}$ $\rho^*(X) = C(X) \cdot M(X)$ $\rho^*(X) = C(\frac{1}{z} X) \cdot M(\frac{1}{z} X)$
Титр $T(X)$, г/мл	$T(X) = \frac{m(X)}{V(X)}$ $T(X) = \frac{C(\frac{1}{z} X) \cdot M(\frac{1}{z} X)}{1000}$
Титр по определяемому веществу $T(R/X)$, г/мл	$T(R/X) = \frac{m(X)}{V(R)}$ $T(R/X) = \frac{C(\frac{1}{z} R) \cdot M(\frac{1}{z} X)}{1000}$
Количество вещества $n(X)$, моль, ммоль	$n(X) = \frac{m(X)}{M(X)}$ $n(X) = C(X) \cdot V(X)$
Количество вещества эквивалента $n(\frac{1}{z} X)$, моль, ммоль	$n(\frac{1}{z} X) = \frac{m(X)}{M(\frac{1}{z} X)}$ $n(\frac{1}{z} X) = C(\frac{1}{z} X) \cdot V(X)$ <p>При титровании – по закону эквивалентов:</p> $n(\frac{1}{z} X) = n(\frac{1}{z} R)$

При расчете результатов титриметрического анализа 3 величины в обязательном порядке записываются с указанием фактора эквивалентности данного вещества в данной реакции:

- количество вещества эквивалента $n\left(\frac{1}{z} X\right)$, например,

$$n\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) = 0,005429 \text{ моль},$$

$$n(1 \text{NH}_4\text{Cl}) = 0,007512 \text{ моль}.$$

- молярная концентрация эквивалента $C\left(\frac{1}{z} X\right)$, например,

$$C\left(\frac{1}{2} \text{ЭДТА}\right) = 0,05328 \text{ моль/л},$$

$$C(1 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,04962 \text{ моль/л}.$$

- молярная масса эквивалента $M\left(\frac{1}{z} X\right)$, например,

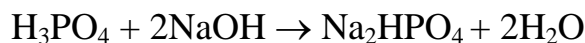
$$M\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{1}{2} \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \cdot 98,080 = 49,040 \text{ г/моль},$$

$$M\left(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = \frac{1}{6} \cdot M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{1}{6} \cdot 294,185 = 49,031 \text{ г/моль}.$$

Определение факторов эквивалентности веществ

Для определения фактора эквивалентности необходимо учитывать прежде всего *тип химической реакции*.

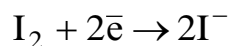
- В *кислотно-основной реакции* надо определить, какая доля частицы (иона или молекулы) соответствует 1 иону H^+ (или 1 иону OH^-). Например, в реакции



$$f_{\text{эkv}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{2}, \text{ поскольку в 1 молекуле } \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ замещается 2 иона } \text{H}^+,$$

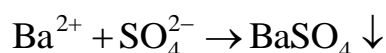
следовательно, $\frac{1}{2}$ часть молекулы H_3PO_4 отдает 1 ион H^+ .

- В *окислительно-восстановительной реакции* надо определить, какая доля частицы (иона или молекулы) соответствует 1 электрону. Например, в реакции



$f_{\text{экв}}(I_2) = \frac{1}{2}$, а $f_{\text{экв}}(I^-) = 1$, поскольку 1 молекула I_2 принимает 2 электрона, а каждый ион I^- отдает 1 электрон.

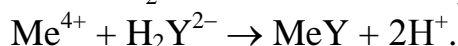
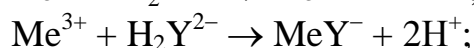
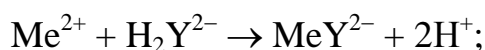
• В реакциях комплексообразования и осаждения надо определить, какая доля частицы (иона или молекулы) соответствует 1 единице заряда. Например, в реакции



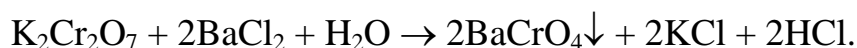
$f_{\text{экв}}(Ba^{2+}) = \frac{1}{2}$, поскольку на 1 ион Ba^{2+} приходится 2 единицы заряда, следовательно, на $\frac{1}{2}$ часть иона Ba^{2+} будет приходиться 1 единица заряда.

Особые случаи расчета фактора эквивалентности в титриметрическом анализе

1. В *комплексометрии* при использовании в качестве титранта раствора этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА, комплексон III, трилон Б) факторы эквивалентности ионов металлов с зарядами +2, +3, +4 и самого ЭДТА всегда равны $\frac{1}{2}$, поскольку в любой из этих реакций ион металла реагирует с ЭДТА в отношении 1:1, и в результате протекания реакции выделяется 2 иона H^+ :

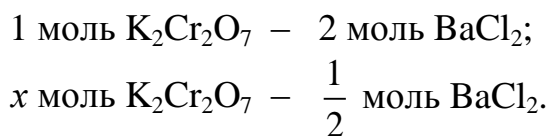


2. В более *сложных случаях* (многостадийный анализ, реакции с участием органических веществ и некоторые др.), когда возникают сомнения в правильности определения фактора эквивалентности вещества, лучше всего составить пропорцию с учетом стехиометрии реакции. Например, реакция протекает в соответствии с уравнением:



В этой реакции $f_{\text{экв}}(Ba^{2+}) = \frac{1}{2}$, поскольку на 1 ион Ba^{2+} приходится 2 единицы заряда.

Фактор эквивалентности $K_2Cr_2O_7$ в данной реакции определить сложно, так как в реакцию осаждения вступает дихромат, а осаждается хромат. Поэтому составим пропорцию:



Решая ее, получаем $x = \frac{1}{4}$. Следовательно, в данной реакции

$$f_{\text{экв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{1}{4}.$$

Способы титрования

Существует 3 способа титрования: прямое, обратное и титрование заместителя.

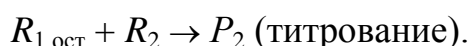
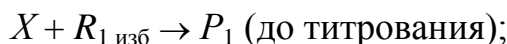
При *прямом титровании* определяемое вещество (X) титруется раствором реагента (R) с точно известной концентрацией:



Согласно закону эквивалентов,

$$n\left(\frac{1}{z} X\right) = n\left(\frac{1}{z} R\right).$$

При *обратном титровании* (титровании по остатку) к определяемому веществу (X) добавляют заведомо избыточный, но точно отмеренный объем первого рабочего раствора (R_1) и дают реакции пройти до конца. Затем титруют не вступивший в реакцию с X остаток рабочего раствора R_1 вторым рабочим раствором (R_2):

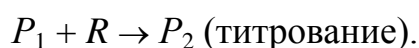
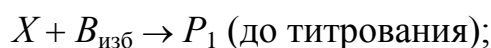


Согласно закону эквивалентов,

$$n\left(\frac{1}{z} R_2\right) = n\left(\frac{1}{z} R_{1 \text{ ост}}\right);$$

$$n\left(\frac{1}{z} X\right) = n\left(\frac{1}{z} R_{1 \text{ изб}}\right) - n\left(\frac{1}{z} R_{1 \text{ ост}}\right) = n\left(\frac{1}{z} R_{1 \text{ изб}}\right) - n\left(\frac{1}{z} R_2\right).$$

При *титровании заместителя* (титровании по замещению) к определяемому веществу (X) добавляют неточно отмеренный избыток вспомогательного раствора (B) и дают реакции пройти до конца. Затем титруют продукт реакции P_1 (*заместитель*) рабочим раствором R :



Согласно закону эквивалентов,

$$n\left(\frac{1}{z} R\right) = n\left(\frac{1}{z} P_1\right) \text{ и } n\left(\frac{1}{z} P_1\right) = n\left(\frac{1}{z} X\right) \Rightarrow n\left(\frac{1}{z} X\right) = n\left(\frac{1}{z} R\right).$$

Современное оборудование для титриметрического анализа

Дозирующие устройства

Для точного измерения объемов растворов используются не только традиционные стеклянные пипетки Мора и градуированные пипетки (рис. 4), но и современные дозирующие устройства – *пипетки-дозаторы (пипет-дозаторы)*, которые гарантируют высокую точность и повторяемость объема измеряемых жидкостей в пределах от 0,2 до 5000 мкл.

Унипипетки предназначены для измерения доз постоянного, фиксированного объема, т. е. они являются современными аналогами пипеток Мора. *Вариупипетки* – это пипетки регулируемой вместимости (переменного объема) для измерения доз любого объема в указанных пределах, например, 0,5–10 мкл или 1000–5000 мкл. Они аналогичны градуированным пипеткам.

Пипет-дозаторы бывают *одно-* и *многоканальными*, т. е. могут иметь от 1 (рис. 10) до 12 каналов (рис. 11). Калибровка пипет-дозаторов производится в соответствии с требованиями ISO 9000 и GLP благодаря специальной функции.

Пипет-дозаторы бывают *механическими* и *электронными*. Механические пипетки-дозаторы (рис. 10, 11) имеют цифровой индикатор, расположенный на рукоятке пипетки, где отображается выбранный объем.



Рис. 10. Одноканальный пипет-дозатор



Рис. 11. Многоканальный пипет-дозатор

Электронные пипетки (рис. 12, 13) позволяют выполнять прямое, обратное и множественное дозирование, разведение, контролировать скорости набора и сброса жидкости, а также отображать всю информацию на цифровом дисплее.



Рис. 12. Электронная пипетка

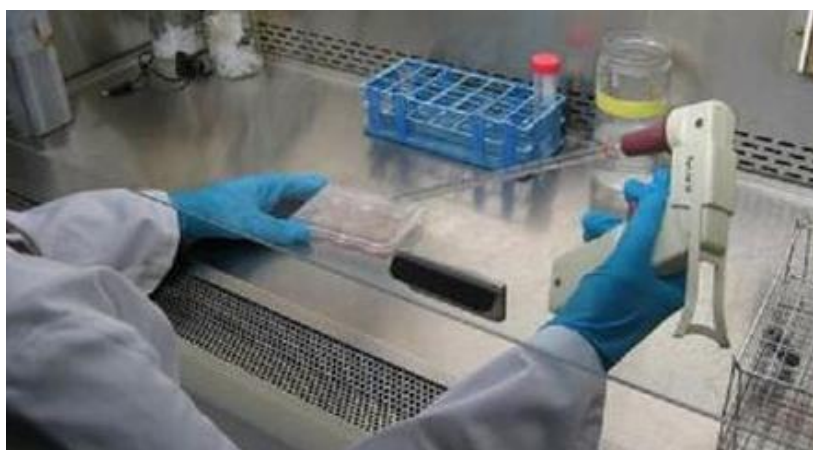


Рис. 13. Электронный дозатор для работы со стеклянными и пластиковыми пипетками

Выпускаются также *шаговые пипетки*, которые предназначены для многократного дозирования одинаковых объемов без забора жидкости (10–5000 мкл).

В целом современные автоматические пипетки-дозаторы несоизмеримо более удобны, точны и безопасны в работе, чем традиционные стеклянные пипетки.

Оборудование для титрования

Помимо стеклянных бюреток, для проведения титрования используют следующие современные устройства и приборы:

- *Цифровые бутылочные бюретки* (рис. 14) – ручные титраторы с цифровой индикацией объема («среднее» между стеклянной бюреткой и автоматическим титратором). Позволяют дозировать жидкость с точностью до 0,2% и воспроизводимостью 0,1%. Выпускаются вместимостью 25 и 50 мл с шагом дозирования 0,01 мл.



Рис. 14. Цифровая бутылочная бюретка

- *Автоматические титраторы (автотитраторы)* – полностью автоматизированные титраторы (рис. 15), которые позволяют проводить кислотно-основное, окислительно-восстановительное, осадительное и комплексометрическое титрование, а также неводное титрование. Комплекуются измерительными ячейками различного объема

от 1 до 50 мл. Точность дозирования раствора титранта составляет 0,1%. Могут подключаться в ПК, принтеру, весам (для автоматического ввода массы образца). Результаты могут выдаваться в различных единицах в виде протокола анализа, составленного в соответствии с требованиями GLP.



Рис. 15. Автоматический титратор

Например, имеющийся в лаборатории титратор *Titroline easy* (рис. 16) хранит в памяти 10 методик титрования и позволяет проводить кислотно-основное титрование с автоматическим поиском конечной точки титрования (к. т. т.), с предварительно заданной к. т. т. или в ручном режиме с помощью мыши. Точность дозирования объема составляет 0,1%.



Рис. 16. Титратор *Titroline easy*

Основные узлы автотитраторов

1. *Бюретка* вместимостью от 1 до 50 мл. В современных моделях автотитраторов можно смонтировать на одном приборе до 5 бюреток (рис. 17).



Рис. 17. Автотитратор с 5 бюретками

2. *Модуль дозирования* – позволяет добавлять реагенты и дозировать титрант с шагом дозирования $1/10000$, $1/20000$ от объема бюретки. Например, для бюретки вместимостью 10 мл шаг дозирования составляет 0,5 мкл с погрешностью 0,3%. На одном приборе может быть установлено до 7 модулей дозирования. Существуют дозаторы для обратного титрования, которые позволяют добавлять точно отмеренное количество реагента в автоматическом режиме при помощи дополнительной бюретки.

3. *Автосемплер* – автомат для подачи образцов. Он предназначен для серийных анализов. На вращающийся штатив автоматического податчика (рис. 18) одновременно устанавливается несколько образцов. Автосемплер в сочетании с автотитратором позволяет выполнять анализ до 60 образцов практически без участия оператора.



Рис. 18. Штатив автосемплера

4. *Модуль отбора аликвот* – устройство для автоматического отбора аликвот.

5. *Насос для дозирования* растворителей и вспомогательных реагентов – встроенный насос для добавления растворителей, реагентов, а также для быстрого удаления оттитрованных растворов.

Использование модуля отбора аликвот и насоса для дозирования растворителей и вспомогательных реагентов позволяют автоматизировать не только сам процесс титрования, но и отбор аликвот, разбавление, добавление вспомогательных реагентов и промывку после окончания титрования, т. е. достигнуть *полной автоматизации титрования* (рис. 19).



Рис. 19. Автотитратор с автосемплером

Функциональные возможности современных автотитраторов:

- осуществляют текстовый диалог с пользователем;
- автоматически проверяют все ключевые параметры при запуске задания благодаря функциям автоматического распознавания при подключении бюретки, модуля дозирования, автосемплера и т. д. Например, функция автоматического распознавания бюретки гарантирует, что все данные, напрямую влияющие на качество результатов анализа, считываются и проверяются автоматически (концентрация титранта, поправка, срок годности и т. д.);
- имеют интеллектуальную систему управления, которая гарантирует оптимальную настройку прибора в соответствии с природой

образца и используемым титрантом. Встроенная справочная программа в любой момент выдаст нужную информацию по параметрам настройки и поможет выбрать оптимальное количество образца для конкретного анализа. При анализе плохо изученных или совершенно новых образцов в режиме обучающего титрования автотитратор сам определит оптимальные параметры процесса;

- позволяют проводить титрование с использованием как простейших, так и сложных методик, проводя анализ до 120 образцов в серии, до 10 серий последовательно, до 30 выполняемых заданий. Хранят в памяти до 120 методов;

- имеют практически неограниченные возможности автоматизации титрования: логические функции в методах (интеллектуальные методы с условиями «если ... то»), параллельное титрование («два титратора в одном приборе»), последовательность серий анализов для удобной обработки сложных заданий и комбинированных анализов, многозадачный режим (выполнение двух видов анализа одновременно) и т. п.;

- отображают ход анализа в графическом или цифровом виде, выводят в ходе анализа кривые титрования (рис. 20);



Рис. 20. Отображение хода анализа в графическом виде

- проводят автоматическую обработку результатов, в т. ч. статистическую обработку с контролем допустимых отклонений, сложные математические расчеты;

- формируют протокол анализа в соответствии с требованиями стандарта GLP (дата и время проведения анализа, серийный номер титратора, необходимые комментарии, введенные пользователем, кривые титрования, результаты анализа);

- могут подключаются к компьютерам, роботам и лабораторным информационным системам.

Программное обеспечение (ПО) для автотитраторов позволяет не только накапливать базу данных анализа, но и проводить математическую обработку кривых титрования, а также управлять работой титратора с удаленно расположенного ПК и управлять работой нескольких приборов одновременно.

ПО позволяет значительно упростить сбор и статистическую обработку полученных данных, а также дает возможность быстро изменять настройки метода: время и скорость перемешивания, тип ввода образца, конечную точку титрования, единицы измерения, способ вывода на печать и др.

В памяти может храниться до 100 методик анализа. Кроме того, поддерживается база данных на методы пользователя (до 100 методик и 8 стандартных формул). Для того, чтобы быстро найти необходимую методику титрования, предлагаются *карты памяти*. К каждой карте прилагается вспомогательная брошюра, где описаны все методы, запрограммированные на ней. Карта памяти может служить и для хранения методик пользователя. Анализ по выбранному методу титрования запускается непосредственно с карты памяти либо предварительно записывается пользователем в память.

На каждой карте памяти собраны методики анализа, которые применяются наиболее часто в определенной отрасли промышленности или сфере деятельности. Например, на карте памяти автоматических титраторов, которые используются для проведения анализов в нефтехимической промышленности, записаны следующие методики: определение кислотного/щелочного числа, меркаптановой серы, хлоридов, бромного числа и другие в соответствии с международными (ASTM) и государственными стандартами (ГОСТ).

Существуют также *специализированные автотитраторы*, имеющие набор встроенных методов, наиболее широко используемых в отрасли, что максимально упрощает выполнение измерений. Например, разработаны автотитраторы для использования в пищевой промышленности, которые позволяют решать целый ряд аналитических задач в отрасли (табл. 5).

**Возможности специализированного автотитратора
для пищевой промышленности**

Задача	Что определяет	Объекты анализа
<i>1. Контроль качества готовой продукции</i>		
Определение концентрации продуктов окисления	концентрацию свободных жирных кислот, перекисное число, содержание свободных жирных кислот (в неводных растворах)	картофельные чипсы, масла, жиры, маргарин
Определение концентрации кислот	концентрацию кислот (в водных растворах)	фруктовые соки, вина, каши, сухие завтраки, соусы для салатов, безалкогольные напитки, приправы
Измерение содержания SO ₂	концентрацию SO ₂	вина
Определение содержания витамина С	содержание витамина С	фруктовые соки, каши, сухие завтраки
Определение содержания соли	содержание хлоридов	картофельные чипсы, кетчуп, маринованные огурцы, майонез, соусы для салатов, сыр, овощные соки
<i>2. Контроль хода технологического процесса и качества потребляемой воды</i>		
Задача	Содержание работ	
Измерение pH	определение значения pH важно для управления всеми этапами производственного процесса (производство фруктовых соков, вин, молока, сыров)	
Контроль чистоты воды	определение общей жесткости, щелочности, измерение pH, определение содержания хлоридов	

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Метод кислотно-основного титрования основан на реакциях *кислотно-основного взаимодействия*. В зависимости от применяемых титрантов различают две разновидности метода:

- *алкалометрия* – рабочими растворами являются растворы сильных оснований (NaOH, KOH и др.);
- *ацидиметрия* – рабочими растворами являются растворы сильных кислот (HCl, H₂SO₄ и др.).

Рабочие растворы метода чаще всего готовят с молярной концентрацией эквивалента вещества от 0,05 до 0,1 моль/л.

Для определения точной концентрации рабочих растворов (*стандартизации*) используют *установочные вещества* – химически чистые соединения известного состава, реагирующие с кислотой или с основанием в стехиометрических соотношениях (например, тетраборат натрия Na₂B₄O₇ · 10H₂O, карбонат натрия Na₂CO₃, щавелевая кислота H₂C₂O₄ · 2H₂O и др.). Раствор установочного вещества готовится такой же концентрации, как и рабочий раствор.

Для фиксирования конечной точки титрования применяют *индикаторы*, реагирующие на изменение pH раствора: метиловый оранжевый, фенолфталеин, метиловый красный и др.

Методы кислотно-основного титрования широко применяются в количественном анализе неорганических и органических веществ, обладающих кислотно-основными свойствами. Эти методы являются фармакопейными и используются при контроле качества многих лекарственных препаратов: аскорбиновой, ацетилсалициловой, глутаминовой и др. кислот; дикумарина; метионина; бета-зина и т. д.

Общая характеристика метода

В основе метода лежит *реакция нейтрализации*:



Эта реакция идет с большой скоростью (практически мгновенно), строго стехиометрично и до конца. Таким образом, она удовлетворяет важнейшим требованиям к реакциям в титриметрии.

Рабочими растворами метода являются:

1) растворы **сильных кислот** – HCl , HNO_3 (применяют при определении фосфора), H_2SO_4 и HClO_4 (применяют, когда прибегают к кипячению анализируемых растворов) и др.

Рабочие растворы кислот устойчивы, могут храниться довольно долго. Их можно приготовить как *первичные* стандартные растворы из фиксанала либо как *вторичные* стандартные растворы путем разбавления более концентрированных с последующей *стандартизацией* по установочным веществам Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и др.;

2) растворы **сильных оснований** (щелочей) – NaOH , KOH и др.

Растворы щелочей устойчивы, но они взаимодействуют со стеклом и поглощают CO_2 из воздуха, поэтому их не хранят в стеклянной посуде и закрывают емкости пробками с поглотительными трубками. Их можно приготовить как *первичные* стандартные растворы из фиксанала либо как *вторичные* стандартные растворы из кристаллических препаратов или путем разбавления более концентрированных растворов с последующей *стандартизацией* по установочным веществам $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, бензойной кислоте, янтарной кислоте и др.

Рабочие растворы метода нейтрализации обычно готовят с *концентрацией* от 0,01 до 1,0 моль экв/л.

Классификация методов кислотно-основного титрования проводится по применяемым титрантам и включает 2 группы методов:

- 1) **ацидиметрия** (титрантом является раствор сильной кислоты);
- 2) **алкалиметрия** (титрантом является раствор щелочи).

Фиксирование к. т. т. проводят с применением кислотно-основных индикаторов (рН-индикаторов), которые меняют свою окраску в зависимости от значения рН титруемого раствора.

Точность метода составляет 0,1–0,2%.

Аналитические возможности метода

Метод кислотно-основного титрования позволяет проводить определение многих неорганических и органических веществ различных классов с использованием всех способов титрования.

1. Способом *прямого титрования* определяют:

- сильные и слабые **кислоты**, в том числе многоосновные и органические;
- сильные и слабые **основания**, в том числе многокислотные и органические;

- **соли**, образованные слабыми кислотами и/или слабыми основаниями (т. е. анионные основания и/или катионные кислоты согласно протолитической теории Бренстеда – Лоури);

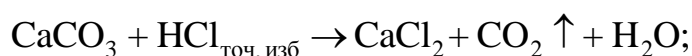
- **эти вещества в смеси** (раздельное либо суммарное определение компонентов).

Прямое титрование кислот и оснований обычно не вызывает практических затруднений, если сила протолита позволяет получить заметный скачок на кривой титрования.

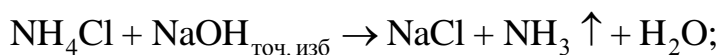
В ряде случаев требуется проводить определение *суммарного содержания* протолитов. Например, определение суммарного содержания кислот или оснований является необходимой процедурой при оценке качества вод согласно германскому стандарту DIN 38 409/H7 по потреблению водами кислот и щелочей.

2. Способом *обратного титрования* определяют вещества, которые реагируют с кислотами или щелочами, но их прямое титрование по каким-либо причинам провести невозможно. К ним относятся:

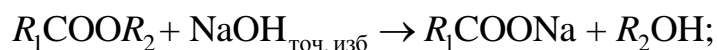
- малорастворимые в воде **оксиды** (CaO, MgO и др.) и **карбонаты** (CaCO₃, BaCO₃ и др.), которые анализируют по следующей схеме: к навеске оксида или карбоната добавляют точно отмеренный избыток стандартного раствора кислоты HCl. После завершения реакции оттитровывают остаток кислоты стандартным раствором щелочи:



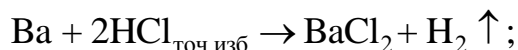
- **соли аммония**, которые анализируют по следующей схеме: к раствору, содержащему ионы NH₄⁺, добавляют точно отмеренный избыток стандартного раствора щелочи. После завершения реакции и удаления аммиака оттитровывают остаток щелочи стандартным раствором кислоты:



- некоторые **сложные эфиры**, которые анализируют по следующей схеме: проводят щелочное омыление эфира точно отмеренным избытком стандартного раствора щелочи. После завершения реакции титруют остаток щелочи стандартным раствором кислоты:



• некоторые **металлы** (Ca, Sr, Ba и др.), которые легко реагируют с кислотой. Для анализа используют следующую схему: к навеске металла добавляют точно отмеренный избыток стандартного раствора кислоты HCl. После завершения реакции оттитровывают остаток кислоты стандартным раствором щелочи:



3. Способом *замещения* определяют вещества, которые не реагируют с кислотами или щелочами, но могут давать продукты, обладающие кислотно-основными свойствами.

Общий подход к определению таких веществ заключается в следующем. Вещество-аналит предварительно переводят в продукт, который обладает кислотными либо основными свойствами. Затем продукт (заместитель) титруют стандартным раствором кислоты или щелочи:



или

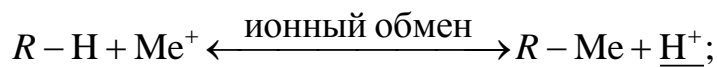


Используя такой подход, можно определять следующие классы веществ:

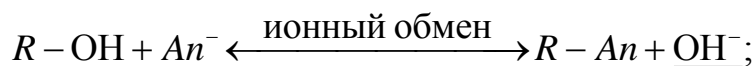
• некоторые органические и неорганические **азотсодержащие соединения** (нитриты, нитраты, нитросоединения, амины, аминокислоты и т. д.) по следующей схеме анализа: сначала переводят азот из соединения-аналита в ионы аммония NH_4^+ или аммиак NH_3 . Затем проводят обратное титрование полученных заместителей;

• **катионы** и **анионы** с использованием **ионного обмена**: анализируемый раствор пропускают через колонку, заполненную ионообменным материалом – *ионитом*. При этом для определения *катионов*

берут *катионит в водородной форме* (условно $R-H$), в результате на выходе из колонки получается кислота, которую титруют стандартным раствором щелочи:

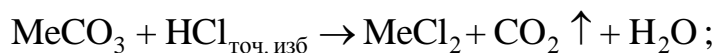
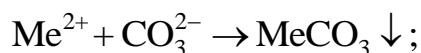


а для определения *анионов* берут *анионит в гидроксидной форме* (условно $R-OH$), в результате на выходе из колонки получается щелочь, которую титруют стандартным раствором кислоты:



К предварительному ионному обмену часто прибегают при необходимости проведения количественного анализа на содержание так называемых «неудобных» ионов. Такие ионы не обладают химико-аналитическими свойствами, которые позволили бы легко определить их с применением химических или инструментальных методов анализа. Из катионов к ним относятся ионы щелочных металлов (Na^+ , K^+ и др.), из анионов – NO_3^- , ClO_3^- , ClO_4^- , CH_3COO^- и др.;

• **катионы и анионы**, которые **образуют осадки** с ионами, обладающими кислотно-основными свойствами. Например, определение катионов, которые образуют нерастворимые в воде карбонаты, проводят по схеме: осаждают карбонат металла-аналита (заместитель), затем проводят его обратное титрование:



Достоинства и недостатки метода

К *достоинствам* метода кислотно-основного титрования относятся:

- высокая точность (0,1–0,2%);
- устойчивость рабочих растворов;
- наличие большого количества рН-индикаторов для фиксирования к. т. т.;
- обширная область практического применения.

Основные *недостатки* метода:

- неселективность при титровании смеси протолитов;
- недостаточно высокое значение константы равновесия при титровании очень слабых протолитов.

Кисотно-основное титрование в неводных средах

Кисотно-основное титрование в водной среде связано с целым рядом ограничений:

- невозможно титровать очень слабые протолиты;
- нельзя титровать вещества, не растворимые в воде;
- невозможно провести раздельное определение в смеси сильных кислот или оснований, а также слабых протолитов с близкими значениями pK_a или pK_b .

В этих случаях целесообразно вместо воды применять другой растворитель, т. е. провести *неводное титрование*. При этом можно подобрать такой неводный растворитель, что близкие по силе протолиты *дифференцируются* и станет возможным их раздельное определение в смеси. В случае очень слабого протолита можно подобрать неводный растворитель, в котором сила протолита изменится и он станет более сильным. Например, очень слабые кислоты (угольную, фенолы и др.) можно оттитровать в среде диметилформамида или диметилсульфоксида стандартным раствором КОН в этаноле.

В фармацевтическом анализе при определении органических веществ, которые мало растворимы в воде, часто приходится вести титрование в смешанных средах, например вода – метанол.

Неводное титрование достаточно широко применяется в фармацевтическом анализе, поскольку многие лекарственные вещества являются очень слабыми основаниями или кислотами. Например, кофеин в водном растворе проявляет очень слабые основные свойства. В среде уксусного ангидрида основные свойства кофеина значительно повышаются, и можно провести его титрование стандартным раствором HClO_4 в ледяной уксусной кислоте.

Кисотно-основное титрование в неводных средах является *фармакопейным методом* количественного определения многих лекарственных веществ:

- соли азотсодержащих органических оснований;
- некоторые лекарственные вещества кислотного характера (барбитураты, сульфаниламиды и др.);
- органические лекарственные вещества, содержащие галогенид-ионы (титрование в среде уксусной кислоты).

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Общая характеристика методов

Методы окислительно-восстановительного титрования основаны на использовании ОВР. Аналитические возможности методов позволяют проводить определение окислителей, восстановителей и веществ, которые сами не проявляют окислительно-восстановительных свойств, но реагируют с окислителями и восстановителями с образованием осадков или комплексных соединений.

Рабочими растворами служат растворы окислителей (окислительное титрование) и восстановителей (восстановительное титрование). Поскольку рабочие растворы восстановителей неустойчивы из-за окисления на воздухе, то восстановительное титрование используют реже. В большинстве случаев готовят рабочие растворы с концентрацией 0,05 моль экв/л. Почти все они являются вторичными стандартами.

Аналитические характеристики методов близки к характеристикам кислотно-основного титрования, но на анализ часто затрачивается больше времени из-за меньших скоростей окислительно-восстановительных реакций.

Классификация методов основана на применяемых рабочих растворах. Так, к *методам окислительного титрования* относятся:

- перманганатометрия (титрант – KMnO_4);
- иодометрия (I_2);
- дихроматометрия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$);
- броматометрия (KBrO_3) и т. д.

К *методам восстановительного титрования* относятся:

- феррометрия (титрант – Fe^{2+});
- титанометрия (Ti^{3+});
- аскорбинометрия (аскорбиновая кислота) и т. д.

Все наиболее распространенные методы окислительно-восстановительного титрования (перманганатометрия, иодометрия, броматометрия, дихроматометрия и др.) являются фармакопейными.

Требования к ОВР в титриметрии

Известно более 100 000 ОВР, но далеко не все из них подходят для титрования из-за своих особенностей:

- ОВР – это наиболее сложный по механизму тип химических реакций;
- ОВР не всегда протекают в точном соответствии с суммарным уравнением реакции;
- в ходе ОВР часто образуются нестойкие промежуточные соединения.

Поэтому ОВР, которая используется для титрования, должна отвечать всем требованиям, обязательным для реакций в титриметрии. Рассмотрим, как выполняются эти требования применительно к ОВР (табл. 6).

Таблица 6

Выполнение требований к реакциям в титриметрии для ОВР

Требование к реакции, используемой для титрования	Выполнение требования для ОВР
Реакция должна быть селективной	<p>ОВР сильно различаются по селективности. Они могут быть как <i>селективными</i>, например, реакция восстановления меди (II) иодидом:</p> $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightarrow 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_2,$ <p>так и <i>общими</i>. Например, перманганат калия KMnO_4 в кислой среде окисляет большинство восстановителей, для которых величина стандартного электродного потенциала</p> $E_{\text{Ox/Red}}^0 < E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0.$
Реакция должна быть стехиометричной	<p>Многие ОВР идут нестехиометрично. Например, реакция</p> $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ <p>протекает в соответствии с уравнением только в присутствии H_2SO_4. Если для создания необходимой среды использовать другие кислоты (HCl, HNO_3), то будут протекать побочные реакции.</p> <p>Известно, что реакция окисления тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ дихроматом калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ протекает нестехиометрично, поэтому прямое титрование в данном случае провести невозможно и приходится использовать другой способ титрования – титрование заместителя.</p>

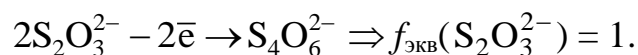
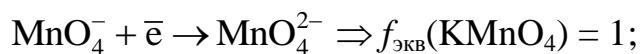
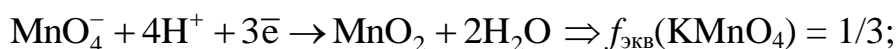
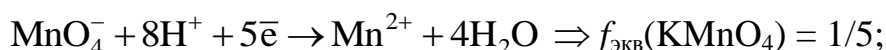
<p>Реакция должна быть практически необратимой</p>	<p>При использовании ОВР для титрования выполнение этого требования можно оценить с помощью следующего критерия. Если проводить титрование с погрешностью $\leq 0,1\%$, то должно выполняться условие</p> $\lg K \geq (n_1 + n_2) \cdot 3,$ <p>где n_1 и n_2 – число электронов, участвующих в полуреакциях; K – константа равновесия ОВР, рассчитывается по формуле:</p> $\lg K = \frac{(E_{\text{ок}}^0 - E_{\text{вос}}^0) \cdot n}{0,059},$ <p>где $E_{\text{ок}}^0$ и $E_{\text{вос}}^0$ – стандартные электродные потенциалы двух окислительно-восстановительных пар; n – число электронов, участвующих в ОВР (равно наименьшему общему кратному числу электронов, участвующих в двух полуреакциях).</p> <p>Пример. Оценить возможность использования реакции</p> $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ <p>для титриметрического определения железа (II) с погрешностью $0,1\%$.</p> <p>Решение. Рассчитаем $\lg K$ данной ОВР по табличным значениям стандартных электродных потенциалов:</p> $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,51 \text{ В}; E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В}, n = 5 \cdot 1 = 5 \Rightarrow$ $\lg K = \frac{(1,51 - 0,77) \cdot 5}{0,059} = 62,7.$ <p>Рассчитаем величину</p> $(n_1 + n_2) \cdot 3 = (5 + 1) \cdot 3 = 18.$ <p>Проверим выполнение условия $\lg K \geq (n_1 + n_2) \cdot 3$:</p> $62,7 > 18,$ <p>следовательно, реакцию можно использовать для титрования с погрешностью $0,1\%$.</p>
<p>Должна существовать возможность установить к. т. т.</p>	<p>В методах окислительно-восстановительного титрования существует 4 способа фиксирования к. т. т., тем не менее, это требование не всегда удается выполнить. По этой причине некоторые ОВР, соответствующие всем остальным требованиям, нельзя использовать для проведения титрования.</p>

Требование к реакции, используемой для титрования	Выполнение требования для ОВР
Должна существовать возможность установить к. т. т.	<p>Например, невозможно провести прямое титрование окислителей раствором KI, поскольку с помощью специфического индикатора крахмала невозможно установить, когда завершится выделение иода I₂:</p> $\text{Ок-ль} + \text{Г} \rightarrow \text{В-ль} + \text{I}_2,$ <p>а можно зафиксировать только появление I₂ в титруемом растворе или его исчезновение.</p>
Реакция должна идти быстро	Многие ОВР идут медленно, поэтому их нельзя использовать для титрования. Иногда для увеличения скорости нагревают раствор или вводят катализатор.

Если ОВР соответствует всем требованиям и есть возможность зафиксировать к. т. т., то используют *прямое* титрование. Если реакция идет нестехиометрично, медленно, то применяют *обратное* титрование и титрование *заместителя*.

Расчет факторов эквивалентности веществ, участвующих в ОВР

Обычно необходимо определить, какая доля частицы эквивалентна одному электрону в полуреакции. Например, факторы эквивалентности перманганата и тиосульфата в конкретных реакциях равны:



Однако встречаются и более сложные случаи расчета $f_{\text{ЭКВ}}$ вещества, участвующего в ОВР, если проводят титрование по остатку, титрование заместителя, многостадийный анализ или титрование с участием органического вещества. В этих случаях проще всего рассчитать $f_{\text{ЭКВ}}$ определяемого вещества *по пропорции*, исходя из *стехиометрии* реакции и $f_{\text{ЭКВ}}$ наиболее «надежного» вещества, участвующего в

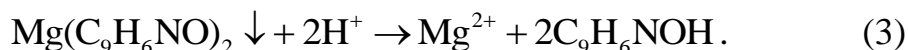
ней. Если анализ многостадийный, то подобный расчет начинают с *последней* реакции, поскольку именно она проводится при титровании.

Пример. Определение Mg^{2+} с применением оксихинолина $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$ проводят в несколько стадий.

1. Mg^{2+} осаждают оксихинолином:



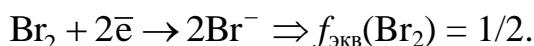
2. Растворяют полученный осадок в кислоте:



3. Титруют выделившийся оксихинолин раствором брома:



Расчет $f_{\text{экв}}(\text{Mg}^{2+})$ начинают с последней реакции. В этой реакции «надежным» веществом является Br_2 , т. к. $f_{\text{экв}}(\text{Br}_2)$ легко определяется из полуреакции:



Затем по стехиометрии реакции (4) определяют $f_{\text{экв}}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH})$ на основании пропорции:

$$\begin{aligned} 1 \text{ моль } \text{C}_9\text{H}_6\text{NOH} &- 2 \text{ моль } \text{Br}_2; \\ x \text{ моль } \text{C}_9\text{H}_6\text{NOH} &- 1/2 \text{ моль } \text{Br}_2. \end{aligned}$$

Решая пропорцию, получаем:

$$x = 1/4 \Rightarrow f_{\text{экв}}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}) = 1/4.$$

Наконец, по стехиометрии реакции (2) определяют $f_{\text{экв}}(\text{Mg}^{2+})$:

$$\begin{aligned} 1 \text{ моль } \text{Mg}^{2+} &- 2 \text{ моль } \text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}; \\ x \text{ моль } \text{Mg}^{2+} &- 1/4 \text{ моль } \text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$x = 1/8 \Rightarrow f_{\text{экв}}(\text{Mg}^{2+}) = 1/8 \text{ (в данной методике анализа!).}$$

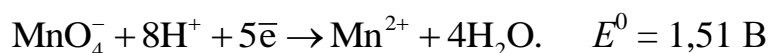
ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯ

Общая характеристика метода

Метод был впервые предложен Ф. Маргеритом в 1846 г. для определения Fe^{2+} . Он основан на окислении восстановителей раствором KMnO_4 .

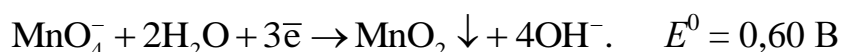
Основные реакции метода:

1. В кислой среде ($\text{pH} < 4$) перманганат-ион восстанавливается до бесцветного иона Mn^{2+} :



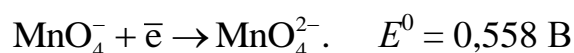
Поскольку 1 ион MnO_4^- принимает 5 электронов, то в этой полуреакции $f_{\text{экв}}(\text{MnO}_4^-) = 1/5$. Реакция идет быстро и стехиометрично, поэтому используется наиболее часто.

2. В нейтральной и слабощелочной среде ($\text{pH} = 5-8$) перманганат-ион восстанавливается до бурого осадка MnO_2 :



В этой полуреакции $f_{\text{экв}}(\text{MnO}_4^-) = 1/3$. Реакцию используют редко, т. к. бурая окраска осадка MnO_2 мешает фиксированию к. т. т.

3. В сильнощелочной среде ($\text{pH} > 9$) при взаимодействии с органическими соединениями перманганат-ион восстанавливается до манганата MnO_4^{2-} , который имеет зеленую окраску:



В этой полуреакции $f_{\text{экв}}(\text{MnO}_4^-) = 1$. Реакцию используют только для анализа органических веществ.

Рабочими растворами метода являются:

- KMnO_4 – основной рабочий раствор;
- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и оксалаты – для обратного титрования;
- растворы других восстановителей (Fe^{2+} и т. п.) – для обратного титрования.

В качестве *вспомогательных растворов метода* используются:

- H_2SO_4 – для создания сильноокислой среды;
- растворы восстановителей (Sn^{2+} и т. п.) – для титрования заместителя.

Фиксирование к. т. т. осуществляется одним из двух способов:

- безындикаторное титрование – для бесцветных растворов;
- с применением окислительно-восстановительного индикатора ферроина – для окрашенных растворов.

При перманганатометрическом титровании необходимо создавать следующие *условия проведения анализа*:

- чаще всего титрование ведут в сильнокислой среде, которую создают, добавляя большой избыток H_2SO_4 ;
- нельзя использовать для подкисления растворы HCl и HNO_3 , т. к. в их присутствии протекают побочные реакции;
- если необходимо провести анализ в присутствии хлоридов, то применяют защитную смесь Циммермана – Рейнгардта (смесь H_2SO_4 , H_3PO_4 и $MnSO_4$), которая предотвращает окисление хлоридов.

Достоинства метода:

- большинство ОВР с участием $KMnO_4$ идет стехиометрично и быстро;
- $KMnO_4$ – доступный реактив, им можно титровать в любой среде, без индикатора;
- метод позволяет проводить определение многих веществ, в т. ч. тех, которые не реагируют с более слабыми окислителями.

Недостатки метода:

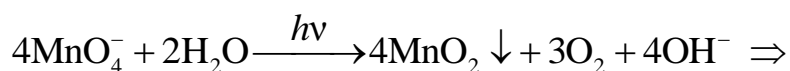
- раствор $KMnO_4$ всегда готовится как вторичный стандарт;
- для титрования необходимо создавать строго определенные условия (рН, температура);
- нельзя проводить анализ в присутствии хлоридов без применения защитной смеси.

Приготовление и стандартизация рабочего раствора $KMnO_4$

Кристаллический $KMnO_4$ всегда содержит MnO_2 и другие продукты разложения, поэтому стандартный раствор нельзя приготовить по точной навеске. При приготовлении и хранении раствора надо учитывать особые химические свойства $KMnO_4$, а именно: $KMnO_4$ – сильный окислитель, он окисляет:

- *примеси из воды, воздуха (пыль, следы органических соединений)* ⇒ после растворения $KMnO_4$ в воде дают раствору постоять 7–10 дней. Для ускорения процессов окисления примесей раствор нагревают;

- *резину, корковые пробки, бумажные фильтры* \Rightarrow используют только стеклянные пробки и стеклянные фильтры;
- *воду (особенно на свету)* в соответствии с уравнением реакции:



осадок MnO_2 удаляют фильтрованием, раствор хранят в темной склянке.

Концентрация раствора KMnO_4 со временем может меняться, поэтому ее надо проверять каждые 1–2 недели. Обычно готовят растворы KMnO_4 с концентрацией 0,02–0,1 н., чаще всего 0,05 н.

В качестве установочных веществ при стандартизации раствора KMnO_4 используют различные восстановители: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, оксалаты, металлическое железо, KI , соль Мора и т. д.

Аналитические возможности метода

Перманганатометрически можно проводить определение многих веществ, которые подразделяют на 4 группы:

- восстановители (Fe^{2+} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , H_2O_2 , HCOOH , HCOH , общая окисляемость воды и почвы и др.);
- окислители ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и др.);
- вещества, не обладающие окислительно-восстановительными свойствами, но реагирующие с $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и др.);
- органические вещества, которые титруются в щелочной среде (спирты, альдегиды, карбоновые кислоты и др.).

Определение веществ, принадлежащих к разным группам, проводится по разным схемам.

Надо отметить, что перманганатометрическое титрование, в отличие от иодометрического, сравнительно редко используется для определения органических веществ. Взаимодействие KMnO_4 с органическими веществами, особенно в кислой среде, протекает очень сложно, медленно и затрагивает не какую-то определенную функциональную группу, а всю органическую молекулу в целом. Именно поэтому перманганатометрическое определение органических веществ обычно проводят в щелочной среде.

Перманганатометрическое титрование не находит широкого применения также в фармацевтическом анализе, поскольку большинство лекарственных веществ имеют органическую природу. Основными

объектами, анализируемыми перманганатометрически, среди лекарственных средств являются растворы пероксида водорода. Перманганатометрия является фармакопейным методом.

О п р е д е л е н и е в о с с т а н о в и т е л е й

Поскольку KMnO_4 , будучи окислителем, взаимодействует с восстановителями, то для их определения используется либо прямое, либо обратное титрование.

Прямое титрование восстановителей раствором KMnO_4 в кислой среде применяют, если реакция идет быстро.

Обратное титрование избытка KMnO_4 раствором $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ применяют, если реакция между KMnO_4 и восстановителем идет медленно, чаще – для органических веществ. Определение проводят в соответствии со схемой:

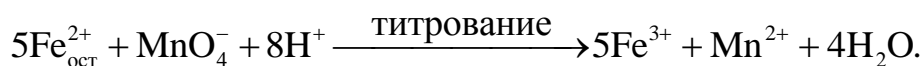
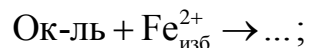


О п р е д е л е н и е о к и с л и т е л е й

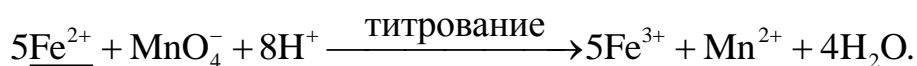
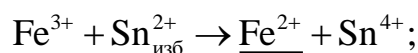
Поскольку KMnO_4 сам является окислителем, то он не взаимодействует с другими окислителями. Следовательно, прямое титрование окислителей раствором KMnO_4 провести невозможно и надо использовать другие способы титрования – обратное или заместительное титрование.

В обоих случаях сначала проводят реакцию между определяемым окислителем и каким-либо подходящим восстановителем, а затем титруют раствором KMnO_4 либо остаток восстановителя после реакции (обратное титрование), либо продукт реакции – восстановленную форму определяемого вещества (титрование заместителя).

Например, в качестве второго рабочего раствора часто используют стандартный раствор соли железа (II). В этом случае *обратное титрование* избытка восстановителя Fe^{2+} раствором KMnO_4 проводят по схеме:



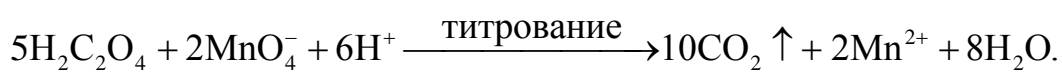
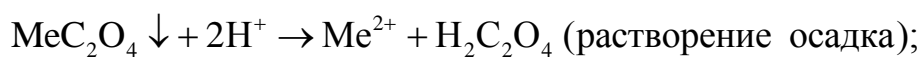
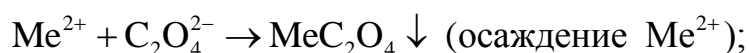
При *титровании заместителя* в качестве рабочего раствора используют раствор KMnO_4 , а в качестве вспомогательного – раствор подходящего восстановителя. *Например*, для определения окислителя Fe^{3+} к нему добавляют вспомогательный раствор Sn^{2+} , затем титруют продукт Fe^{2+} раствором KMnO_4 :



Определение веществ, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами

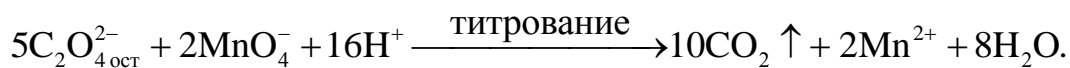
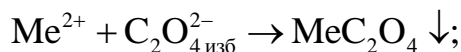
Ионы металлов осаждают в виде оксалатов, затем титруют раствором KMnO_4 связанные с металлом оксалат-ионы (титрование заместителя) либо остаток оксалата после реакции с металлом (обратное титрование).

Титрование заместителя проводят по схеме:



В этом случае раствор оксалата или щавелевой кислоты является вспомогательным раствором.

При *обратном титровании* используют два стандартных раствора – раствор оксалата или щавелевой кислоты и раствор перманганата. Определение проводят по схеме:



Определение органических веществ в щелочной среде

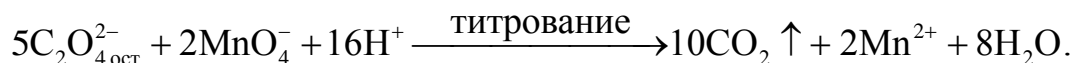
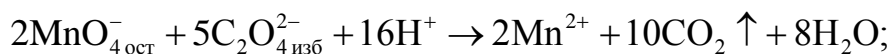
В щелочной среде органические вещества окисляются перманганатом до карбонатов (*полное окисление*) или до других продуктов (*неполное окисление*). Эти реакции идут очень медленно, поэтому прямое титрование провести невозможно и используют *обратное титрование* остатка перманганата стандартным раствором оксалата или щавелевой кислоты:



Недостаток этой схемы анализа заключается в том, что визуально трудно зафиксировать к. т. т. Действительно, образуется манганат MnO_4^{2-} зеленого цвета, остается перманганат MnO_4^- фиолетового

цвета, может выпасть бурый осадок MnO_2 , идут реакции диспропорционирования с участием марганца в различных степенях окисления.

Избежать этих затруднений помогает «двойное» *обратное титрование*: после проведения реакции окисления органического вещества перманганатом в щелочной среде раствор подкисляют, добавляют избыток $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и затем титруют остаток ее раствором KMnO_4 :



ИОДОМЕТРИЯ

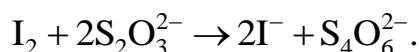
Общая характеристика метода

Метод был впервые предложен Дюпаскье в 1840 г., затем развит в работах Бунзена (1853 г.) и Шварца (1853 г.), который ввел применение тиосульфата. Метод основан на использовании полуреакции:



В нем используют *окислительные свойства* I_2 и *восстановительные свойства* I^- .

Основной реакцией метода, кроме того, является реакция взаимодействия йода с тиосульфатом с образованием тетраионата $S_4O_6^{2-}$:



Рабочие растворы метода – стандартные растворы йода I_2 и тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$.

Вспомогательные растворы метода:

- KI – для определения окислителей способом замещения;
- смесь KI и KIO_3 – для определения кислот способом замещения;
- H_2SO_4 – для подкисления.

Фиксирование к. т. т. проводится одним из следующих способов:

- *безындикаторное титрование* – применяется редко, поскольку I_2 в малых концентрациях имеет очень бледную окраску;
- с применением специфического *индикатора крахмала*, который образует с I_2 окрашенное в синий цвет соединение.

Достоинства метода:

- метод обладает высокой точностью, обусловленной высокой чувствительностью индикатора;
- основные реакции метода идут без участия ионов H^+ , поэтому потенциал пары I_2/I^- не зависит от pH, что позволяет проводить титрование в широком интервале значений pH 2–10;
- можно определять многие вещества, в т. ч. те, которые неудобно титровать более сильными окислителями $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$.

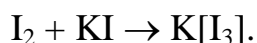
Недостатки метода:

- I_2 – достаточно дорогой препарат;
- рабочие растворы метода неустойчивы;
- существует много различных *источников погрешностей*:

- результаты анализа бывают *занижены* за счет улетучивания I_2 или незавершенности реакции, если реакционную смесь выдерживали недостаточно долго;
- результаты анализа *завышаются* при частичном разложении тиосульфата, крахмала или преждевременном добавлении индикатора.

Приготовление и стандартизация рабочего раствора I_2

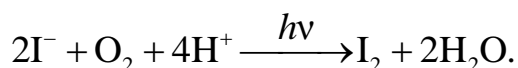
Кристаллический йод I_2 плохо растворим в воде, поэтому его растворяют в воде с добавлением KI, который увеличивает растворимость и понижает летучесть йода за счет образования трийодидного комплекса:



Обычно готовят раствор йода с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л по точной навеске I_2 как первичный стандарт либо как вторичный стандарт с последующим установлением точной концентрации по стандартному раствору $Na_2S_2O_3$. Концентрацию приготовленного раствора I_2 надо регулярно проверять, т. к. она быстро меняется.

Причины неустойчивости рабочего раствора I_2 :

- летучесть I_2 , что приводит к *уменьшению концентрации*;
- взаимодействие I_2 с органическими примесями, что также приводит к *уменьшению концентрации*;
- окисление I^- кислородом воздуха (особенно на свету):



Этот процесс приводит к *увеличению концентрации* йода в растворе, поэтому рабочий раствор хранят в *темной, закрытой посуде*.

Приготовление и стандартизация рабочего раствора $Na_2S_2O_3$

Раствор тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ всегда готовят как вторичный стандарт, поскольку кристаллический препарат $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ не соответствует требованиям к первичному стандартному веществу (кристаллизационная вода легко выветривается). Точную концентрацию устанавливают по стандартным растворам $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, I_2 и т. д. через 1–2 дня после приготовления. Затем контролируют концентрацию еженедельно.

Причины неустойчивости рабочего раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

- взаимодействие с компонентами воздуха (CO_2 , O_2);
- разложение в кислой среде (при $\text{pH} < 4$) и на свету;
- разложение тиобактериями.

Особенности использования крахмала в иодометрии

Крахмал образует с I_2 *адсорбционный комплекс* синего цвета. Это качественная реакция на йод. Однако в присутствии *больших* количеств йода крахмал разрушается из-за окисления. Поэтому крахмал добавляют в титруемый раствор, когда содержание йода в нем невелико:

- если титруют выделившийся йод раствором тиосульфата (т. е. до *исчезновения* синей окраски), то прибавляют крахмал вблизи т. э.;
- если титруют раствор восстановителя рабочим раствором йода (т. е. до *появления* окраски), то прибавляют крахмал, как все индикаторы, до начала титрования.

Условия проведения иодометрических определений

С целью получения точных результатов при проведении анализа с использованием метода иодометрии необходимо создать определенные условия для протекания химических реакций, предотвращения потерь йода, обеспечения чувствительности индикаторной реакции. Основные *условия* сводятся к следующим:

- титрование проводят на холоду или при комнатной температуре, т. к. при нагревании улетучивается йод, уменьшается чувствительность индикаторной реакции;
- титрование проводят в нейтральной или слабокислой среде, т. к. в сильнокислой среде разлагается тиосульфат, окисляются кислородом воздуха йодид-ионы, а в сильнощелочной – диспропорционирует йод;
- к титрованию выделившегося йода приступают через 5 мин (из-за низкой скорости реакции);
- реакционную смесь ставят в темноту, т. к. на свету I^- окисляется кислородом воздуха до I_2 . В результате после титрования может опять появиться синяя окраска йод-крахмального комплекса;
- склянки и колбы закрывают (из-за летучести йода).

Аналитические возможности метода

Иодометрия – весьма универсальный и очень точный метод, позволяющий проводить определение многих веществ:

- окислители ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cu^{2+} , H_2O_2 , активный хлор и др.);
- восстановители ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , NO_2^- , HCOH и др.);
- вещества, не обладающие окислительно-восстановительными свойствами, но реагирующие с окислителями или восстановителями (Ba^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ и др.);
- кислоты (сильные и слабые с $K_a > 10^{-6}$);
- органические вещества (нафтол, аскорбиновая кислота, муравьиная кислота и др.).

Определение веществ, принадлежащих к разным группам, проводится по разным схемам.

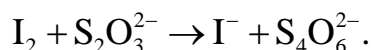
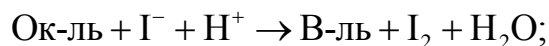
Надо отметить, что иодометрия достаточно часто применяется в фармацевтическом анализе.

Определение окислителей

В иодометрии применяют растворы восстановителей $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и KI , но прямое титрование ими окислителей невозможно по следующим причинам:

- реакции между окислителями и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ идут *нестехиометрично*;
- реакции между окислителями и KI идут *медленно*. Кроме того, раствор KI неустойчив и нет возможности зафиксировать к. т. т. при титровании этим раствором (с помощью крахмала можно легко узнать, что йод в растворе появился или исчез, а узнать, что он перестал выделяться, – невозможно).

Поэтому для определения окислителей используют титрование заместителя: окислитель замещают эквивалентным количеством йода, затем титруют выделившийся йод раствором тиосульфата:



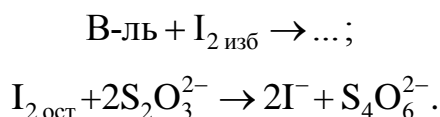
Рабочий раствор – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; вспомогательные растворы – KI и H_2SO_4 ; индикатор крахмал добавляют вблизи т. э.

Определение восстановителей

В зависимости от силы восстановителя используют либо прямое, либо обратное титрование.

Прямое титрование раствором I_2 в нейтральной или слабокислой среде используют для достаточно *сильных* восстановителей. Крахмал добавляют до начала титрования. Титруют до появления окраски.

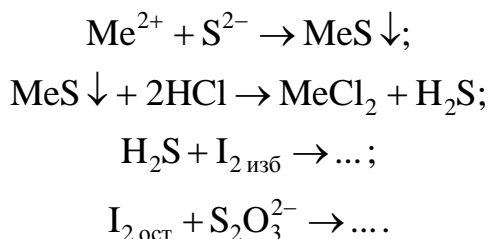
Обратное титрование избытка I_2 раствором $Na_2S_2O_3$ используют для восстановителей, значение E^0 которых близко к E_{I_2/I^-}^0 , поскольку они труднее окисляются, реакция идет недостаточно полно при прямом титровании:



Определение веществ, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами

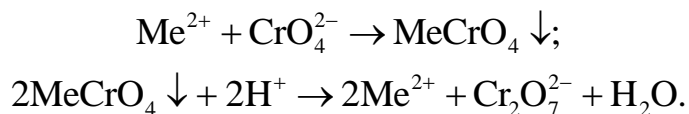
Иодометрически можно определять ионы металлов, которые осаждаются в виде *сульфидов* или *хроматов*.

Многие ионы металлов образуют нерастворимые осадки с сульфид-ионом S^{2-} , который является хорошим восстановителем. Поэтому сначала осаждают ион металла в виде сульфида, затем растворяют осадок в HCl в присутствии избытка I_2 и титруют остаток I_2 после реакции раствором $Na_2S_2O_3$:



В этой схеме анализа используется обратное титрование заместителя, полученного из другого заместителя.

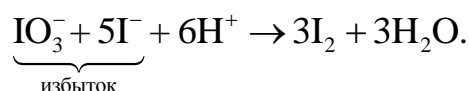
Хромат-ион сам является окислителем, в кислой среде он переходит в дихромат-ион, который тоже является окислителем. Оба иона удобно определять иодометрически. При анализе катионов, не проявляющих окислительно-восстановительные свойства, но образующих нерастворимые хроматы, поступают следующим образом. Осаждают ион металла в виде хромата, растворяют осадок в кислоте. Затем продукт реакции – $Cr_2O_7^{2-}$ – определяют иодометрически как любой другой окислитель:



Эта схема анализа основана на многократном замещении аналита другими веществами и титровании последнего заместителя.

О п р е д е л е н и е к и с л о т

Оно основано на реакции Ландольта (взаимодействие кислоты с иодид-иодатной смесью):



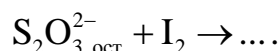
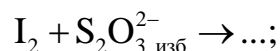
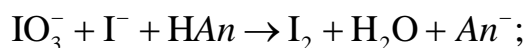
После проведения этой реакции оттитровывают выделившийся йод раствором тиосульфата. По закону эквивалентов:

$$n\left(\frac{1}{1}\text{H}^+\right) = n\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right) = n\left(\frac{1}{1}\text{S}_2\text{O}_3^{2-}\right).$$

Схемы анализа

1. Если кислота *сильная*, то к ней добавляют смесь KI и KIO₃, затем титруют выделившийся I₂ раствором Na₂S₂O₃.

2. Если кислота *слабая*, то реакция Ландольта идет медленно, равновесие смещено влево. Поэтому, чтобы сместить равновесие в требуемом направлении, применяют обратное титрование выделившегося I₂:

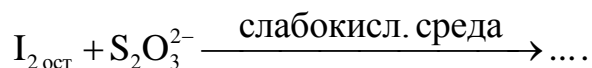


О п р е д е л е н и е о р г а н и ч е с к и х в е щ е с т в

Для определения органических веществ в иодометрии можно использовать *все* способы титрования.

1. Прямое титрование органического вещества-аналита стандартным раствором I₂. Так определяют, например, аскорбиновую кислоту, метамизол-натрий (анальгин) и др.

2. Обратное титрование остатка I₂ после реакции с органическим веществом раствором Na₂S₂O₃ используют чаще всего:



Особенность этого титрования заключается в следующем. В кислых растворах I₂ не реагирует с органическими веществами или реагирует очень медленно. Поэтому сначала проводят реакцию в *щелочной среде*, затем раствор *подкисляют* и титруют.

Обратное иодометрическое титрование применяется для определения содержания:

- альдегидов (формальдегид, хлоралгидрат, глюкоза и др.);
- веществ, вступающих в иодоформную реакцию (ацетон и др.);
- гидразидов (противотуберкулезное лекарственное средство изониазид и др.);
- семикарбазидов (фурацилин и др.);
- тиоэфиров (аминокислота метионин и др.);
- пенициллина, антипирина, кофеина и других веществ.

В ряде случаев обратного титрования органических веществ происходит не обычное окисление их иодом, а протекают другие процессы. Например, иодометрическое определение антипирина основано на реакции электрофильного замещения атома водорода из цикла на атом иода. После проведения этой реакции оттитровывают остаток I_2 . Кофеин и некоторые другие алкалоиды, а также органические вещества катионного характера при взаимодействии с I_2 в присутствии иодид-ионов образуют малорастворимые полииодиды. Осадок отделяют от раствора и титруют в фильтрате непрореагировавший I_2 .

3. Титрование заместителя используют, если органическое вещество обладает свойствами окислителя (органические пероксиды, др.).

В некоторых случаях иодометрически можно определить те органические вещества, которые взаимодействуют с ионами Cu^{2+} . Например, никотиновую кислоту переводят в натриевую соль, которая образует с ионами Cu^{2+} малорастворимое комплексное соединение. Остаток Cu^{2+} определяют иодометрически по обычной схеме заместительного титрования.

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Комплексометрическое титрование – это группа методов титриметрического анализа, основанных на реакциях образования растворимых комплексов.

Аналитические возможности методов позволяют проводить определение ионов-комплексобразователей и ионов или молекул, которые выступают в роли лигандов.

Классификация методов основана на применяемых рабочих растворах:

- *фторидометрия*: титрант – F^- , можно определять Al^{3+} , Ca^{2+} , Zr^{4+} ;
- *цианидометрия*: титрант – CN^- , можно определять Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} и др. катионы, которые образуют цианидные комплексы;
- *меркуриметрия*: титрант – Hg^{2+} , можно определять галогенид-ионы, CN^- , CNS^- ;
- *комплексометрия*: рабочие растворы – растворы комплексонов, можно определять почти все ионы металлов, некоторые анионы и органические вещества.

Ступенчатые константы образования комплексов с неорганическими монодентатными лигандами мало различаются между собой, поэтому при увеличении количества добавленного лиганда концентрация ионов металла изменяется постепенно. Это приводит к тому, что на кривой титрования не наблюдается резкого скачка. Скачок будет только в том случае, когда ступенчатые константы устойчивости комплекса различаются более чем в 10^4 раз. Именно по этой причине из всего многообразия методов комплексометрического титрования наибольшее значение имеет комплексометрия, поскольку в этом методе используются органические полидентатные лиганды.

По выражению создателя комплексонов Герольда Шварценбаха, «Комплексометрия – это ядро химического количественного анализа».

КОМПЛЕКСОМЕТРИЯ

Общая характеристика метода

Метод основан на реакции образования прочных комплексов ионов металлов с комплексонами (комплексонатов).

Комплексоны – это полиаминополикарбоновые кислоты и их соли.

Рабочими растворами служат растворы комплексонов и растворы солей металлов (для обратного титрования). Чаще всего титруют стандартным раствором динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, комплексон III, трилон Б) $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$.

Вспомогательные растворы:

- буферные растворы – для поддержания нужного значения pH;
- комплексонат магния – для титрования заместителя;
- некоторые другие растворы – для титрования заместителя.

В качестве индикаторов метода используются металлоиндикаторы (металлохромные индикаторы).

Преимуществами метода являются:

- высокая чувствительность (до 10^{-3} моль/л);
- высокая избирательность и точность;
- быстрое и стехиометричное течение реакций;
- образование комплексов состава 1:1 со всеми ионами;
- пригодность метода для определения большинства ионов металлов.

Приготовление и стандартизация рабочего раствора ЭДТА

Рабочий раствор ЭДТА можно приготовить, используя все 4 способа приготовления стандартных растворов:

• *как первичный стандарт* – по точной навеске $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (с учетом содержания в нем 0,3% влаги) или из фиксанала;

• *как вторичный стандарт* – из кристаллического $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или из более концентрированного раствора с последующим установлением точной концентрации по металлическому Zn (растворяют в HCl), ZnO (растворяют в H_2SO_4), CaCO_3 , соли Mg^{2+} и т. д.

Обычно готовят растворы ЭДТА с *концентрацией* 0,01–0,05 моль/л, иногда – 0,1 моль/л.

Аналитические возможности метода

Комплексонометрически можно проводить определение многих веществ:

- ионы металлов с зарядом +2, +3, +4;
- ионы щелочных металлов;
- анионы, которые образуют осадки с ионами Me^{n+} ;
- анионы-окислители, в состав которых входит металл в высокой степени окисления;
- жесткость воды;
- органические вещества, которые образуют осадки с ионами Me^{n+} .

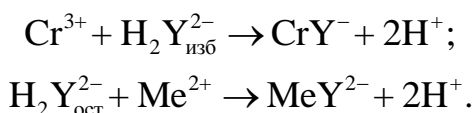
Определение веществ, принадлежащих к разным группам, проводится по разным схемам.

Метод применяется в фармацевтическом анализе для контроля качества препаратов, которые содержат ионы металлов: алюмаг (Al^{3+} , Mg^{2+}); сульфат магния; глюконат, хлорид и лактат кальция; оксид и сульфат цинка; основной нитрат висмута и др.

Определение ионов Me^{n+} ($n = 2-4$)

Прямое титрование раствором ЭДТА используют, если реакция идет быстро, есть подходящий индикатор и константа устойчивости комплексоната не меньше, чем 10^7-10^8 .

Обратное титрование применяют, если реакция идет медленно, нет подходящего индикатора, а также в тех случаях, когда протекает гидролиз иона металла при оптимальном значении рН образования комплексоната. Например, ионы Cr^{3+} и Al^{3+} определяют по схеме:

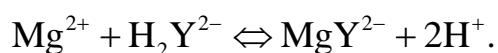
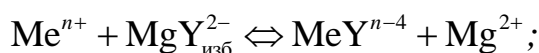


В качестве *второго рабочего раствора* (Me^{2+}) используют раствор соли Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} или другого металла, *комплексонат которого менее устойчив*, чем комплексонат определяемого металла. Так, для приведенного примера должно соблюдаться условие:

$$\frac{K_{CrY^-}}{K_{MeY^{2-}}} \geq 10^7.$$

Титрование заместителя применяют в тех же случаях, что и обратное титрование. В качестве *вспомогательного раствора* используют раствор *комплексоната магния* MgY^{2-} , т. к. он является наименее

устойчивым комплексонометом и ион любого другого металла вытесняет магний из комплексоната:



Определение щелочных металлов

Поскольку ионы щелочных металлов не образуют комплексов с ЭДТА, то их сначала осаждают в виде осадков с анионами сложного состава, включающими хорошо титруемые катионы.

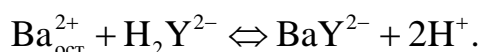
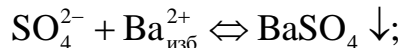
Например, ионы K^+ – в виде $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, ионы Na^+ – в виде $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Затем осадки растворяют в кислоте и титруют Co^{2+} или Zn^{2+} из осадка раствором ЭДТА.

Определение анионов, которые образуют осадки с ионами металлов

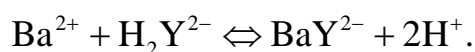
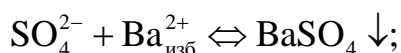
Комплексонометрически можно определить многие анионы, которые образуют осадки с многовалентными металлами: SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , F^- , S^{2-} , SCN^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MoO_4^{2-} и др.

Схемы анализа (на примере определения SO_4^{2-}):

- обратное титрование:

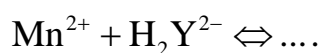
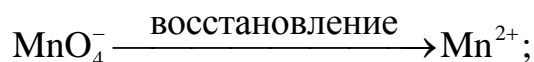


- титрование заместителя:



Определение анионов-окислителей

Для определения анионов-окислителей CrO_4^{2-} , MnO_4^- , VO_3^- , MoO_4^{2-} и т. п. используют метод замещения: сначала восстанавливают металл до более низкой степени окисления, а затем титруют полученный катион раствором ЭДТА:



Определение жесткости воды

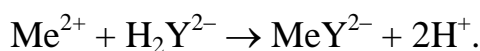
Определение жесткости воды стало первым практически важным применением ЭДТА в аналитической химии, поскольку на всех производствах, где используется вода, такой анализ должен непременно проводиться.

Жесткость воды – это суммарный показатель качества воды. Она обусловлена наличием ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Общая жесткость воды показывает, сколько ммоль экв Ca^{2+} и Mg^{2+} в сумме находится в 1 л воды:

$$C\left(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}\right), \text{ ммоль экв / л.}$$

Для ее определения пробу воды титруют стандартным раствором ЭДТА в аммиачном буфере с индикатором эриохром черным Т:



Поскольку концентрация Ca^{2+} и Mg^{2+} в воде незначительна, то берут *большую аликвоту* с помощью пипеток Мора вместимостью 50,0 или 100,0 мл, которые выпускаются специально для этих целей.

Расчет результатов анализа:

$$C\left(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}\right) = \frac{C\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\right) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})}{V(\text{H}_2\text{O})}, \text{ моль экв/л;}$$

$$\text{Ж}(\text{H}_2\text{O}) = C\left(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}\right) \cdot 1000, \text{ ммоль экв/л.}$$

В Западной Европе жесткость воды выражают в *немецких градусах жесткости* ($^{\circ}d$). $1^{\circ}d$ соответствует 10 мг СаО в 1 л воды. Переход к ммоль экв / л:

$$\frac{10 \text{ мг}}{M\left(\frac{1}{2}\text{CaO}\right)} = \frac{10 \text{ мг}}{\frac{56,077}{2}} = 0,3567 \text{ ммоль экв (в 1 л)} \Rightarrow$$

$$1^{\circ}d = 0,3567 \text{ ммоль экв/л.}$$

Характеристика воды по значению общей жесткости

Ж(Н ₂ О), ммоль экв/л	< 4	4–8	8–12	> 12
Характеристика воды	мягкая	средней жесткости	жесткая	очень жесткая

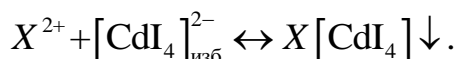
Определение органических веществ, которые образуют осадки с ионами металлов

Комплексонометрически можно определять те органические соединения, которые образуют осадки с многовалентными металлами либо с комплексными анионами $[\text{CdI}_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$ и др.

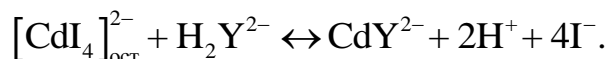
Рассмотрим *схему анализа* на примере определения лекарственного вещества суксаметония (*бис-холинового эфира янтарной кислоты дихлорида дигидрата*). Обозначим дикатион суксаметония X^{2+} .

• Обратное титрование

К навеске препарата, растворенной в воде, добавляют точно отмеренный объем стандартного раствора $\text{K}_2[\text{CdI}_4]$:

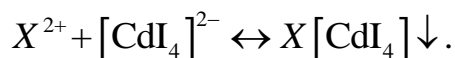


Осадок отфильтровывают и титруют фильтрат стандартным раствором ЭДТА:



• Титрование заместителя

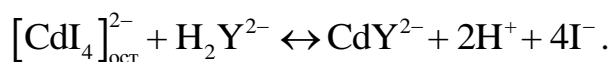
К навеске препарата, растворенной в воде, добавляют избыток вспомогательного раствора $\text{K}_2[\text{CdI}_4]$:



Осадок отфильтровывают, промывают и растворяют в соответствующих условиях:



Затем оттитровывают $[\text{CdI}_4]^{2-}$ из осадка стандартным раствором ЭДТА:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Аналитик будущего – это наполовину химик, на четверть – специалист по автоматам-анализаторам и на оставшуюся четверть – специалист по математической статистике.

З. Поллер

Основа классических методов анализа – применение химических реакций для определения веществ.

Определение «классические» не следует понимать как «устаревшие». В связи с тенденцией к инструментализации аналитической химии для ряда методов, с которыми Вы познакомились, область их применения в будущем, возможно, действительно будет сокращаться. Но, несмотря на это, большинство основополагающих принципов классических методов сохраняют свое значение и в сфере «высоких аналитических технологий».

Более того, в некоторых весьма актуальных областях, например, при анализе объектов окружающей среды, сейчас наблюдается возврат к классическим методам. Так, для определения одного из групповых параметров – суммы экстрагируемых органических галогенов (ЕОХ) в почвах – требуется малоселективный метод. Самым простым способом решения этой задачи оказалось осадительное титрование галогенид-ионов раствором нитрата серебра (аргентометрия).

Выбор метода анализа зависит от химических свойств аналита и матрицы, от содержания определяемого компонента и целей проведения анализа. Инструментальные методы анализа по сравнению с классическими обладают более высокой избирательностью и более низкой границей определяемых содержаний. Химические методы характеризуются лучшей воспроизводимостью результатов анализа.

Исходя из этого, классические методы выбирают для проведения анализа, если содержание аналита в пробе достаточно высоко и результат должен быть получен с высоким уровнем точности. Если же концентрация аналита в пробе мала и решающим фактором является область определяемых содержаний методики, а не ее воспроизводимость, предпочтительнее использовать инструментальные методы анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аналитическая химия. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие для студентов химико-технологических специальностей и специальностей 1-57 01 01 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», 1-57 01 03 «Биоэкология», 1-48 01 05 «Химическая технология переработки древесины» / А. Е. Соколовский [и др.]. – Минск: БГТУ, 2012. – 111 с.

2. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.

3. Аналитическая химия. Справочные материалы: учеб.-метод. пособие по дисциплинам «Аналитическая химия» и «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» для студентов химико-технологических специальностей / сост.: А. Е. Соколовский, Е. В. Радион. – Минск: БГТУ, 2005. – 80 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА (Лекции 6–7)	5
Общая характеристика метода	5
Классификация гравиметрических методов	5
Этапы определения по методу осаждения	6
Расчет результатов гравиметрического определения	8
Достоинства и недостатки гравиметрического метода анализа	9
Погрешности гравиметрии	10
Аналитические возможности гравиметрических методов	12
Использование гравиметрии в анализе органических веществ	14
Применение гравиметрии в фармацевтическом анализе	14
Современное весовое оборудование	16
ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА (Лекции 8–10, 14–16)	19
Общая характеристика метода	19
Классификация титриметрических методов анализа	20
Общая схема титриметрического анализа	20
Стандартные и вспомогательные растворы	21
Способы выражения концентрации стандартных и вспомогательных растворов	22
Виды стандартных растворов и способы их приготовления	24
Требования к установочному веществу	26
Расчет результатов титриметрического анализа	27
Определение факторов эквивалентности веществ	30
Способы титрования	32
Современное оборудование для титриметрического анализа	33
Кислотно - основное титрование	42
Общая характеристика метода	42
Аналитические возможности метода	43
Достоинства и недостатки метода	46
Кислотно-основное титрование в неводных средах	47
Окислительно - восстановительное титрование	48
Общая характеристика методов	48
Требования к ОВР в титриметрии	48
Расчет факторов эквивалентности веществ, участвующих в ОВР	51
<i>Перманганатометрия</i>	53
Общая характеристика метода	53
Приготовление и стандартизация рабочего раствора KMnO_4 ...	54

Аналитические возможности метода	55
<i>Иодометрия</i>	59
Общая характеристика метода	59
Приготовление и стандартизация рабочего раствора I_2	60
Приготовление и стандартизация рабочего раствора $Na_2S_2O_3$	60
Особенности использования крахмала в иодометрии	61
Условия проведения иодометрических определений	61
Аналитические возможности метода	62
Комплексометрическое титрование	66
<i>Комплексонометрия</i>	67
Общая характеристика метода	67
Приготовление и стандартизация рабочего раствора ЭДТА	67
Аналитические возможности метода	68
Заключение	72
Литература	73

Учебное издание

Радион Елена Вадимовна

**КЛАССИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА:
ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ**

Тексты лекций

Редактор *М. Д. Панкевич*
Компьютерная верстка *Я. Ч. Болбот*
Корректор *М. Д. Панкевич*

Издатель:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.