

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

**Восточно-Сибирский государственный
технологический университет**

Б.Б.Танганов

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

**Практикум по объемным
и гравиметрическим методам**

**Учебное пособие для студентов
химиков-технологов, технологов и экологов
дневной и заочной форм обучения**

Улан-Удэ, 2000

УДК 543.062
ББК 24.4

Танганов Б.Б. Химические методы анализа: Практикум по объемным и гравиметрическим методам анализа. Учебное пособие / ВСГТУ.- Улан-Удэ, 2000.- 279 с.

ISBN

Книга “Химические методы анализа: Практикум по объемным и гравиметрическим методам” предназначена в качестве учебного пособия для студентов химико-технологических специальностей.

В книге изложены методика и техника количественного анализа, а также теории ошибок. Рассмотрены практические вопросы объемного и весового методов анализа и математических методов обработки результатов эксперимента.

В учебном пособии содержится 279 стр., 14 таблиц, 8 рисунков и 5 приложений.

Рецензенты: Базарова Ж.Г., член-корр. РАЕН,
д.х.н., проф. Бурятского госуниверситета,
Анцупова Т.П., д.б.н., проф. ВСГТУ

Рекомендовано к изданию решением редакционно-издательского совета Восточно-Сибирского государственного технологического университета.

ISBN
ББК 24.4

© Танганов Б.Б., 2000 г.
© ВСГТУ, 2000 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Овладение основами аналитической химии, в частности, химическими и гравиметрическими методами анализа, а также методами обработки результатов экспериментальных работ невозможно без соответствующего практикума. Между тем, отмечается сокращение выпуска пособий по аналитической химии, а если и подобные учебники издаются, то в библиотеки Вузов они поступают в недостаточном количестве.

Настоящее учебное пособие имеет целью в какой-то мере устранить этот пробел.

В книге излагаются практические основы весового и объемного химического анализа.

Особое внимание уделено технике химического эксперимента, методикам определения, правилам и способам расчетов, методу множественной регрессии, позволяющему неэмпирически прогнозировать дефицитные, отсутствующие или недостающие свойства химических систем при известных базисных характеристиках.

Пособие может служить практическим руководством по химическим методам анализа и обработке результатов эксперимента как студентам, так и научным сотрудникам и аспирантам.

Все замечания по пособию, способствующие дальнейшему совершенствованию книги, автор примет с благодарностью.

Автор выражает признательность ст. преп. Охинову Б.Д. за помощь при составлении Приложений I - V.

I. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ

I.1. Приготовление стандартных растворов

Основным раствором в объемном анализе является титрованный, или *стандартный*, раствор исходного реактива, при титровании которым определяют содержание вещества в анализируемом растворе.

Приготовление растворов точно известной концентрации требует соблюдения особых правил, исключительной точности и аккуратности в работе. Несоблюдение требуемых условий впоследствии неизбежно отражается на точности всех объемных определений, выполненных при помощи приготовленного стандартного раствора, и очень часто приводит не только к необходимости переделывать работу, но и устанавливать заново титр исходного раствора.

I.1.1. Приготовление титрованного раствора по точной навеске исходного вещества

Самым простым способом приготовления раствора точно известной концентрации, т.е. характеризующегося определенным титром, является растворение точной навески исходного химически чистого вещества в воде или в другом растворителе и разбавление полученного раствора до требуемого объема.

Зная массу (a) растворенного в воде химически чистого соединения и объем (V) полученного раствора, легко вычислить титр (T) приготовленного реактива:

$$T_A = a/V \text{ (г/мл)}$$

Этим способом готовят титрованные растворы таких веществ, которые можно легко получить в чистом виде и состав которых отвечает точно определенной формуле и не изменяется в процессе хранения.

Взвешивание вещества проводят в пробирке с притертой пробкой, на часовом стекле или в бюксе. Ввиду того, что некоторые вещества очень трудно, а иногда практиче-

ски невозможно получить в чистом виде или трудно взвешивать на аналитических весах, прямой метод приготовления титрованных растворов применяют лишь в отдельных случаях. Таким путем нельзя приготовить титрованные растворы веществ, которые отличаются большой гигроскопичностью, легко теряют кристаллизационную воду, подвергаются действию диоксида углерода воздуха и т.д.

I.1.2. Установка титра раствора при помощи установочного вещества

Второй способ установки титров основан на приготовлении раствора реактива приблизительно требуемой нормальности и последующем точном определении концентрации полученного раствора.

Титр или *нормальность* приготовленного раствора определяют, титруя им растворы так называемых *установочных веществ*. Установочным веществом называют химически чистое соединение точно известного состава, применяемое для установки титра раствора другого вещества.

На основании данных титрования установочного вещества вычисляют точный титр или нормальность приготовленного раствора. Для приготовления титрованного раствора растворяют в воде взвешенную на технических весах навеску или смешивают с водой определенный объем раствора данного вещества приблизительно известной концентрации; разбавляют полученный раствор до требуемого объема и устанавливают его концентрацию по раствору другого (установочного) вещества, концентрация которого точно известна. Раствор химически чистого установочного вещества готовят растворением в воде вычисленного его количества (взвешенного на аналитических весах) и последующим доведением объема раствора до определенной величины в мерной колбе. Отдельные (аликвотные) части приготовленного таким образом раствора отбирают из мерной колбы пипеткой и титруют их раствором, титр которого устанавли-

ливают. Титрование проводят несколько раз и берут средний результат.

Иногда вместо отбора аликвотных частей раствора берут отдельные точные навески установочного вещества, рассчитанные на одно титрование (на 20-25 мл 0.1н раствора), растворяют их в воде и полученный раствор титруют. Титрование аликвотных частей, отбираемых с помощью пипеток, называют *методом пипетирования*; титрование точных навесок - *методом отдельных навесок*.

I.1.3. Требования, предъявляемые к установочным веществам

Установочное вещество должно удовлетворять следующим требованиям:

1. Иметь кристаллическую структуру и отвечать определенной химической формуле.
2. Химический состав должен соответствовать его формуле.
3. Не содержать посторонних примесей выше допустимого предела, устанавливаемого ГОСТ для данного вещества марки "х.ч."
4. Способы очистки установочного вещества от сопутствующих примесей (кристаллизация, экстракция, возгонка и др.) должны быть доступными в аналитической лаборатории.
5. Химически чистое установочное вещество не должно быть гигроскопичным, но должно сравнительно хорошо растворяться в воде.
6. Растворы установочного вещества не должны изменять своего титра при хранении и соприкосновении с воздухом.
7. Установочное вещество должно отличаться по возможности наибольшим эквивалентным весом. Чем больше эквивалентный вес вещества, тем больше точность установки титра раствора, так как при взвешивании вещества с

большим молекулярным весом ошибки взвешивания оказывают незначительное влияние.

1.1.4. Установка титра раствора с помощью другого титрованного раствора

Очень часто титр раствора устанавливают титрованием устанавливаемого раствора другим титрованным раствором, приготовленным одним из указанных выше способов.

Например, установить титр раствора едкого натра можно при помощи титрованного раствора хлористоводородной кислоты, титр которого установлен в свою очередь при помощи химически чистых карбоната или тетрабората натрия. Примеры стандартизации титрованных растворов рассмотрим позже.

1.1.5. Правила, соблюдаемые при приготовлении титрованных растворов и при определении их титров

При установлении титра стандартного раствора исходного реактива должны соблюдаться следующие правила:

1. Исходное вещество, применяемое для приготовления стандартного раствора, должно быть по возможности химически чистым.
2. Исходное вещество должно легко и быстро реагировать с титруемыми веществами.
3. Раствор исходного вещества должен сохраняться долгое время без изменения.
4. Реакции, протекающие между исходным и определяемым веществами, должны проводиться по возможности методом прямого титрования.
5. Процесс титрования должен заканчиваться быстро и четко. Конечная точка титрования должна определяться легко и точно.
6. Устанавливать титры можно либо путем рассчитанной навески исходного вещества в определенном объеме, либо при помощи установочного вещества методом отдельных навесок. При этом навеска должна быть по возможно-

сти большой (несколько сот миллиграммов).

7. Для предупреждения ошибок при титровании необходимо заботиться о том, чтобы объем стандартного раствора, расходуемого на титрование определяемого вещества, был приблизительно равен 20 мл (при пользовании бюреткой вместимостью 25 мл). При меньших объемах расходуемых реактивов относительная ошибка будет превышать допустимую погрешность.

8. Не следует ограничиваться одним или двумя параллельными определениями. Необходимо проводить титрование до тех пор, пока не будет получено по крайней мере три сходящихся результата при установке титра.

9. Приготовленные титрованные растворы должны храниться в условиях, исключающих их загрязнение и изменение концентрации вследствие поглощения влаги воздуха, а также испарения. Титры не должны изменяться с течением времени.

10. Посуда и измерительные приборы, применяемые в объемном анализе, должны быть тщательно вымыты, прокальброваны, подготовлены к титрованию и должны храниться в чистом месте.

11. Точность, с которой выполняют титрование, измерение объемов и последующие вычисления, должны соответствовать точности взвешивания. Поэтому совершенно недопустимо взвешивать навески исходных или установочных веществ на технических весах с точностью до 0.1- 0.01г и затем измерять объемы при помощи точных измерительных приборов с точностью до сотых долей миллилитра или взвешивать навески на аналитических весах с точностью до $\pm 0.1\%$ и затем измерять объемы растворов с точностью $\pm 0.5\%$.

1.2. Приготовление 0.1 н. раствора хлористоводородной кислоты

Обычно титрованные растворы хлористоводородной кислоты готовят разбавлением рассчитанного количества исходной концентрированной HCl известной концентрации в дистиллированной воде. Затем устанавливают титр полученного раствора. Если нужно приготовить точно 0.1н. раствор, то его готовят несколько более концентрированным. После установки титра приблизительно 0.1н. раствора его разбавляют рассчитанным количеством воды и снова устанавливают титр. Чаще всего готовят приблизительно 0.1н. раствор HCl и ограничиваются точной установкой его нормальности.

Количество хлористоводородной кислоты, необходимое для приготовления 1л 0.1н. раствора HCl, рассчитывают следующим образом.

Предположим, что плотность исходного раствора HCl, определенная при помощи ареометра, равна 1.179 г/см^3 . По справочной таблице находим, что раствор HCl такой плотности соответствует 36 весовым процентам HCl.

Сначала определяем, сколько граммов 100%-ной HCl требуется для приготовления 1л 0.1н. раствора: $36.46 \cdot 0.1 \cdot 1 = 3.646 \text{ г HCl}$.

Затем вычисляем, сколько граммов 36%-ной соляной кислоты требуется для той же цели:

$$\begin{array}{rcl} 100 \text{ г} & - & 36 \text{ г} \\ g_{\text{HCl}} & - & 3.646 \text{ г} \\ g_{\text{HCl}} & = & 3.646 \cdot 100 / 36 \end{array}$$

Так как концентрированную хлористоводородную кислоту неудобно взвешивать (это и не рекомендуется), то определяем, какой объем (V) занимают г грамм 36%-ной кислоты:

$$V = g/\rho = 3.646 \cdot 100 / 36 \cdot 1.179 = 8.53 \approx 8.6 \text{ мл.}$$

Таким образом, для приготовления 1л 0.1н. раствора HCl необходимо отмерить при помощи мерного цилиндра

или бюретки 8.6 мл концентрированной ($\rho = 1.179 \text{ г/см}^3$) кислоты и разбавить ее дистиллированной водой до объема 1л. Полученный раствор тщательно перемешивают, а затем устанавливают титр кислоты.

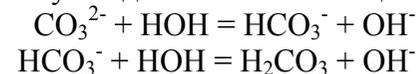
1.2.1. Установка титра 0.1 н. раствора хлористоводородной кислоты

В качестве установочных веществ, применяемых для установки титров стандартных растворов кислот, используют разнообразные химически чистые соединения точно известного состава, реагирующие с кислотами в строго определенных стехиометрических соотношениях. Чаще всего для этой цели применяют:

- 1) безводный карбонат натрия Na_2CO_3 ;
- 2) тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;
- 3) оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, термически разлагаемый с образованием карбоната натрия, который затем титруют кислотой и т.д.

Установка титров стандартных растворов кислот посредством перечисленных выше установочных веществ основана на следующих реакциях:

По карбонату натрия. Водный раствор карбоната натрия вследствие его гидролитического разложения под влиянием молекул воды имеет сильно щелочную реакцию:



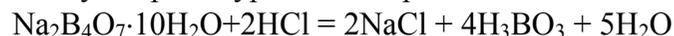
При титровании карбоната натрия кислотой гидролиз протекает полностью в сторону образования угольной кислоты, разлагающейся на воду и диоксид углерода. Поэтому суммарное уравнение реакции титрования карбоната натрия хлористоводородной кислотой можно представить следующим образом:



равна половине его молекулярной массы:

$$Э(\text{Na}_2\text{CO}_3) = M(\text{Na}_2\text{CO}_3)/2 = 105.989/2 = 52.994.$$

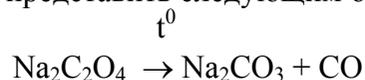
По тетраборату натрия. Водный раствор тетрабората натрия также имеет сильно щелочную реакцию. Титрование кислотой тетрабората натрия можно представить следующим суммарным уравнением реакции:



Эквивалент тетрабората натрия в этом случае равен половине его молекулярного веса:

$$\begin{aligned} Э(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) &= M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})/2 = \\ &= 381.37/2 = 190.69. \end{aligned}$$

По оксалату натрия. Оксалат натрия непосредственно не титруется кислотой, так как его водный раствор не обладает сильно щелочной реакцией подобно карбонату или тетраборату натрия. Его предварительно переводят в карбонат натрия путем нагревания в тигле. Образующийся при этом карбонат натрия термически не разлагается даже при температуре плавления и может быть использован для установки титра кислоты. Уравнения протекающих при этом реакций можно представить следующим образом:



Эквивалент оксалата натрия в данном случае равен половине его молекулярного веса:

$$Э(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)/2 = 134.000/2 = 67.00.$$

1.2.2. Установка титра 0.1 н. раствора хлороводородной кислоты по тетраборату натрия

В данном случае имеется ряд преимуществ по сравнению с другими способами:

1. Установка титра HCl по тетраборату натрия может быть выполнена с метиловым оранжевым или метиловым красным. Установку же титра кислоты по карбонату проводят обычно в присутствии метилового оранжевого.

2. Тетраборат натрия (х.ч.) при хранении в плотно закрытой банке в течение долгого времени не изменяет своего состава, в то время как карбонат натрия легче изменяет свой состав под влиянием CO₂ и влаги воздуха.

3. Тетраборат натрия имеет более высокую эквивалентную массу по сравнению с эквивалентной массой карбоната натрия.

Поэтому тетраборату натрия отдается предпочтение при установке титров кислот.

К существенным недостаткам тетрабората натрия относятся плохая растворимость в воде и легкость, с которой он теряет часть кристаллизационной воды при неправильном хранении, вследствие чего декагидрат превращается в пентагидрат Na₂B₄O₇·5H₂O. Однако этот недостаток легко устранить: если кристаллический тетраборат натрия не отвечает составу Na₂B₄O₇·10H₂O, то его тщательно перекристаллизовывают перед употреблением.

Величина навески тетрабората натрия, рассчитанная для приготовления 250 мл 0.1н раствора, должна быть равна:

$$a_{\text{теор}} = ЭNV/1000 = 190.69 \cdot 0.1 \cdot 250/1000 = 4.767 \text{ г.}$$

Для приготовления 250 мл 0.1н. раствора тетрабората натрия необходимо взвесить бюкс с навеской около 4.767 г Na₂B₄O₇·10H₂O на технических весах, затем бюкс переносят на аналитические весы и взвешивают до четвертого десятичного знака (*a*₁). Взвешенный тетраборат осторожно пересыпают через сухую воронку с широкой и короткой трубкой в мерную колбу емкостью 250 мл с сухим горлом, а пустой бюкс с пылью снова взвешивают на аналитических весах (*a*₂).

Кристаллы Na₂B₄O₇·10H₂O, оставшиеся на воронке и горле мерной колбы, тщательно смывают в колбу горячей водой из промывалки. В колбу через ту же воронку добавляют около 150 мл горячей дистиллированной воды. Затем

содержимое колбы осторожно перемешивают плавными вращательными движениями. После того, как весь тетраборат растворится в воде, колбу охлаждают до комнатной температуры и доводят объем полученного раствора холодной дистиллированной водой до метки. Колбу закрывают пробкой. Приготовленный раствор тщательно перемешивают. После чего раствор тетрабората натрия готов для титрования.

Титрование аликвотных частей раствора тетрабората натрия раствором HCl

Титрование тетрабората натрия как соли, образованной катионом сильного основания и анионом слабой кислоты, ведут в присутствии метилового красного, интервал перехода которого 4.4-6.2.

Бюретку емкостью 25 мл укрепляют в штативе вертикально, во время работы с бюреткой следят за тем, чтобы ее кончик оставался заполненным раствором. Сначала 2-3 раза бюретку ополаскивают 10-15 мл приготовленного раствора HCl, который затем выливают. Затем ее наполняют раствором кислоты несколько выше нулевого деления. Лишь перед самым началом титрования устанавливают уровень кислоты на нулевое деление, осторожно сливая избыток кислоты из бюретки в подставленный стакан.

После окончания всех приготовлений приступают к титрованию. Для этого в каждую приготовленную ранее коническую колбу, содержащую раствор тетрабората натрия (в объеме пипетки), приливают 1-2 капли индикатора метилового красного. Первую колбу подставляют под бюретку, кончик бюретки опускают в горло колбы на 1-2 см и начинают титрование, при этом кислота по каплям начинает выливаться из бюретки в колбу.

По мере вытекания раствора из бюретки содержимое колбы непрерывно перемешивают плавными круговыми движениями. Титрование прекращают в тот момент, когда

прибавление очередной капли раствора кислоты вызывает появление оранжевой окраски индикатора. Отсчитывают по шкале бюретки объем титранта в точке эквивалентности.

Затем проводят второе и третье титрования. Во время титрования нужно следить за тем, чтобы не происходило разбрызгивания раствора. Необходимо также следить за тем, чтобы капли раствора не оставались на кончике бюретки, так как объем висящей капли (а это ~0.05 мл) войдет при расчете в общий объем раствора, израсходованного на титрование, и это приведет к ошибочным результатам.

Если расхождения параллельных титрований составляют не более нескольких сотых долей миллилитра, титрование считают законченным, для дальнейших расчетов принимают среднеарифметический объем титранта.

Вычисления $N_{НСl}$, $K_{НСl}$ и $T_{НСl}$.

Предположим, что навеска $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, взятая для приготовления 250 мл раствора, равна ($a_1 - a_2$) = 4.8524 г. Следовательно

$$K(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = a_{\text{практ}}/a_{\text{теор}} = 4.8524/4.767 = 1.018$$

Тогда

$$N(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = K(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) \cdot N_{\text{теор}} = 1.018 \cdot 0.1 = 0.1018;$$

$$T(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = a_{\text{практ}}/250 = 4.8524/250 = 0.01941 \text{ г/см}^3$$

Допустим, что на титрование 25 мл раствора тетрабората натрия израсходовано 20.10; 20.08; 20.06 мл раствора HCl. Среднее арифметическое составляет:

$$V_{\text{cp}}(HCl) = (20.10 + 20.08 + 20.06)/3 = 20.08 \text{ мл.}$$

а) Расчет по нормальности тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Так как произведения объемов в *мл* реагирующих между собой растворов на их нормальности равны между собой

$$\begin{aligned} N(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) &= \\ &= N(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}), \\ N(\text{HCl}) &= N(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) / \\ &/ V(\text{HCl}) = 0.1018 \cdot 25 / 20.08 = 0.1268; \\ K(\text{HCl}) &= N_{\text{практ}}(\text{HCl}) / N_{\text{теор}}(\text{HCl}) = 0.1268 / 0.1 = 1.268 \\ \text{Зная нормальность HCl, можно вычислить T(HCl)} \\ T(\text{HCl}) &= N(\text{HCl}) \cdot \text{Э}(\text{HCl}) / 1000 = 0.1268 \cdot 36.46 / 1000 = \\ &= 0.004623 \text{ г/см}^3 \end{aligned}$$

б) Расчет по титру тетрабората натрия

$$\begin{aligned} T(\text{HCl}) &= \text{Э}(\text{HCl}) \cdot T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{титр}} / \\ &/ \text{Э}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{HCl}) = \\ &= 36.46 \cdot 0.01941 \cdot 25 / 190.69 \cdot 20.08 = 0.004623 \text{ г/см}^3 \\ N(\text{HCl}) &= 1000 \cdot T(\text{HCl}) / \text{Э}(\text{HCl}) = \\ &= 1000 \cdot 0.004626 / 36.46 = 0.1268. \end{aligned}$$

Определение титра и нормальности HCl можно проводить по тетраборату натрия методом отдельных навесок.

1.3. Приготовление 0.1 н. раствора едкого натра (гидроксида натрия)

Гидроксид натрия NaOH представляет собой белое, непрозрачное, очень гигроскопичное кристаллическое вещество, которое расплывается на воздухе и легко реагирует с CO_2 воздуха. Поэтому состав NaOH непостоянен и это соединение не годится в качестве установочного вещества для приготовления титрованных растворов.

Обычно титрованные растворы едкого натра готовят путем разбавления дистиллированной водой рассчитанного количества концентрированного раствора NaOH известной

концентрации. Сначала готовят приблизительно 0.1н раствор, затем уточняют его нормальность.

Для приготовления 1л 0.1н раствора NaOH требуется 100%-ного NaOH

$$a = \text{Э}(\text{NaOH}) \cdot 0.1 \cdot 1 = 4 \text{ г.}$$

Предположим, что плотность (ρ) исходного раствора NaOH равна 1.285 г/см^3 (26%-ный раствор).

Для приготовления 1л 0.1н раствора NaOH нужно взять 26%-ного его раствора

$$g(\text{NaOH}) = 4 \cdot 100 / 26 \text{ г,}$$

объем, занимаемый g г 26%-ного раствора при $\rho = 1.285$, составляет

$$V = g / \rho = 4 \cdot 100 / 26 \cdot 1.285 = 11.97 \approx 12 \text{ мл.}$$

Таким образом, для приготовления 1л 0.1н раствора NaOH следует отмерить 12 мл исходного концентрированного раствора NaOH и разбавить его дистиллированной водой до объема 1л. Полученный раствор тщательно перемешивают и предохраняют от поглощения CO_2 из воздуха.

В качестве установочных веществ применяются: щавелевая кислота, бензойная кислота, бифталат калия и раствор HCl, характеристики которого установлены по тетраборату натрия.

1.3.1. Установка титра 0.1 н. раствора гидроксида натрия по раствору хлороводородной кислоты

Применяются индикаторы: метиловый оранжевый (интервал перехода 3.1-4.4), метиловый красный (4.4-6.2), фенолфталеин (8.0-10.1) и т.д.

Так как в растворе едкого натра присутствуют карбонаты, которые разлагаются при титровании кислотой с образованием CO_2 , влияющей на фенолфталеин, титрование в данном случае лучше проводить в присутствии метилового оранжевого или метилового красного.

При этом в коническую (титровальную) колбу отбирают пипеткой 25 мл раствора NaOH, приливают 1-2 капли

индикатора и титруют из бюретки 0.1н. раствором HCl до появления оранжевой окраски.

При титровании “от щелочи к кислоте” в присутствии индикатора метилового оранжевого допускается некоторая ошибка (при интервале перехода окраски ниже 3-4, как у метилового оранжевого). Эта ошибка вызывается тем, что лишние 2-3 капли 0.1н. раствора кислоты HCl расходуются на подавление электролитической диссоциации индикатора, являющегося относительно слабой кислотой.

Установка титра раствора NaOH по HCl относится к наименее точным способам. Это объясняется тем, что многократное пользование различными измерительными приборами (цилиндрами, пипетками, бюретками и др.), неточности, допускаемые при установке титра HCl, неизбежное изменение условий титрования и т.п. вызывают суммирование ошибок.

Вычисление результатов титрования

1. По нормальности HCl:

$$N(\text{NaOH}) = N(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) / V_{\text{пип}};$$

$$T(\text{NaOH}) = N(\text{NaOH}) \cdot \mathcal{E}(\text{NaOH}) / 1000;$$

$$K(\text{NaOH}) = N(\text{NaOH}) / 0.1 = T(\text{NaOH}) / 0.004$$

2. По титру HCl:

$$T(\text{NaOH}) = \mathcal{E}(\text{NaOH}) \cdot T(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) / \mathcal{E}(\text{HCl}) \cdot V_{\text{пип}};$$

$$N(\text{NaOH}) = 1000 \cdot T(\text{NaOH}) / \mathcal{E}(\text{NaOH}).$$

Здесь: $V_{\text{пип}}$ - объем пипетки с титруемым раствором NaOH, мл; $V(\text{HCl})$ - средний объем раствора HCl, мл; 0.1 - теоретическая нормальность раствора NaOH, моль/л; 0.004 - теоретический титр раствора NaOH, г/см³.

1.4. Определение карбонатов

1.4.1. Определение содержания растворимых в воде карбонатов щелочных металлов

Принцип метода. Определение Na₂CO₃ в воде основано на прямом титровании растворов соды стандартным раствором хлористоводородной кислоты.

Если для анализа дан кристаллический продукт, то можно выполнять титрование и методом пипетирования, и методом отдельных навесок. Если для анализа дан раствор соды, то определение ведут по методу пипетирования. В качестве индикатора применяют метиловый оранжевый. Уравнения реакций:



При добавлении половины кислоты, требующейся согласно указанным уравнениям, Na₂CO₃ нейтрализуется “наполовину” и превращается в NaHCO₃. При дальнейшем добавлении кислоты NaHCO₃ реагирует с HCl. Поэтому кривая нейтрализации Na₂CO₃ кислотой HCl характеризуется двумя скачками титрования, соответствующими двум точкам эквивалентности.

Методика определения. При работе по методу отдельных навесок рассчитанную навеску переносят в коническую колбу, добавляют 50-100 мл дистиллированной воды и титруют с соответствующим индикатором хлористоводородной кислотой. При работе по методу пипетирования рассчитанную навеску переносят в мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде, доводят объем до метки и титруют приготовленный раствор. Если же для анализа дан уже готовый раствор соды, то его разбавляют в мерной колбе до метки и тщательно перемешивают. С помощью пипетки отбирают для титрования 20-25 мл приготовленного раствора в коническую колбу, добавляют 1-2 капли индикатора и начинают титрование. Титрование ведут до перехода окраски из желтой в оранжевую (при использовании метилового оранжевого), записывают объем титранта V_{HCl} .

Техника титрования Na₂CO₃ хлористоводородной кислотой такая же, как при титровании кислотой раствора тетрабората натрия (см. 1.2.2).

Расчет результатов анализа

В зависимости от того, как проводилось титрование, для вычисления содержания определяемого вещества используются различными формулами.

а) метод отдельных навесок

$$p_1(\text{Na}_2\text{CO}_3) = [\text{N}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot \text{Э}(\text{Na}_2\text{CO}_3) / 1000] \cdot 100 / a, \%$$

$$p_2(\text{Na}_2\text{CO}_3) = [\text{Э}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot T(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) / \text{Э}(\text{HCl})] \cdot 100 / a, \%$$

б) метод пипетирования

$$g_1(\text{Na}_2\text{CO}_3) = [\text{N}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot \text{Э}(\text{Na}_2\text{CO}_3) / 1000] \cdot V_k / V_{\text{пип}}$$

$$g_2(\text{Na}_2\text{CO}_3) = [\text{Э}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot T(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) / \text{Э}(\text{HCl})] \cdot V_k / V_{\text{пип}}$$

где: $V(\text{HCl})$ - среднее арифметическое значение объема HCl в точке эквивалентности, мл ; a - навеска соды, г ; V_k - объем мерной колбы с содой, мл ; $V_{\text{пип}}$ - объем пробы с содой (равен объему пипетки), мл ; $\text{N}(\text{HCl}), T(\text{HCl})$ - нормальность и титр раствора HCl ; $\text{Э}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ и $\text{Э}(\text{HCl})$ - соответственно грамм-эквивалент (молярная масса эквивалента) Na_2CO_3 и HCl .

1.4.2. Определение нерастворимых в воде карбонатов

Принцип метода. Определение нерастворимых в воде карбонатов прямым титрованием стандартным раствором кислоты представляет определенные трудности:

1) вследствие нерастворимости в воде анализируемого карбоната процесс прямого титрования его навески протекает медленно;

2) многие нерастворимые в воде карбонаты содержат примеси, мешающие прямому титрованию;

3) выделяющаяся при титровании угольная кислота мешает определению в присутствии индикаторов, меняющих свою окраску в щелочной среде, например, с фенолфта-леином.

В связи с вышеизложенным, для определения нерастворимых в воде карбонатов наиболее рациональным является метод обратного титрования, основанный на растворе-

нии навески анализируемого карбоната в растворе HCl и последующем титровании избытка кислоты стандартным раствором щелочи.

Методика определения. Рассчитанную и взвешенную вначале на технических, а затем на аналитических весах навеску переносят в коническую колбу, добавляют 25-30 мл дистиллированной воды и 40-50 мл стандартного раствора хлористоводородной кислоты. Во избежание разбрызгивания смеси и потерь анализируемого раствора вследствие выделения CO_2 колбу ставят наклонно. Для окончательного растворения карбоната и удаления CO_2 содержимое колбы можно кипятить. После охлаждения избыток кислоты оттитровывают стандартным раствором едкого натра в присутствии метилового оранжевого.

Расчет результатов анализа

Для того, чтобы вычислить объем стандартного раствора NaOH (в мл), эквивалентного содержанию определяемого карбоната (V_2), прореагировавшего с V_2 мл хлористоводородной кислоты, необходимо из V_1 мл стандартного раствора NaOH , эквивалентного общему количеству добавленного к пробе раствора HCl [V_1 (HCl)], вычесть V мл раствора NaOH , расходуемого на титрование избытка раствора HCl [$V(\text{HCl})$]

$$V_2 = V_1 - V$$

Зная объем V_2 , вычисляют содержание определяемого вещества, исходя из основного правила эквивалентности.

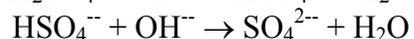
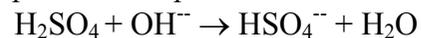
$$P(\text{CaCO}_3) = \{[(\text{N}_{\text{HCl}} \cdot V_1(\text{HCl}) - \text{N}_{\text{NaOH}} \cdot V) \cdot \text{Э}(\text{CaCO}_3) / 1000] \cdot (100/a) = [\text{Э}(\text{CaCO}_3) \cdot V_2 \cdot \text{N}_{\text{NaOH}} / 1000] \cdot 100/a$$

1.4.3. Определение содержания H_2SO_4 в технической серной кислоте

Определение H_2SO_4 основано на титровании ее растворов стандартным раствором едкого натра, характеристики (N, T) которого установлены в п. 1.3.1.

В качестве индикатора применяют метиловый оранжевый (интервал pH перехода окраски 3.1-4.4) или метиловый красный с интервалом pH перехода окраски 4.4-6.2. Серную кислоту, как кислоту достаточно сильную, можно титровать и в присутствии фенолфталеина.

Уравнения проводимых реакций:



Нейтрализация серной кислоты - двухстадийный процесс, но так как H_2SO_4 и HSO_4^- - сильные кислоты, мало отличающиеся друг от друга по константам диссоциации, то при титровании водного раствора серной кислоты наблюдается один скачок титрования и одна точка эквивалентности, соответствующая совместной нейтрализации обоих H^+ -ионов сильной кислоты. Только при переходе к органическим растворителям отношение констант диссоциации кислот H_2SO_4 и HSO_4^- будет отличаться на несколько тысяч и тогда возможно получение двух отдельных скачков pH, соответствующих нейтрализации сначала H_2SO_4 (с одним индикатором), а затем и HSO_4^- (с другим индикатором). Так, например, при потенциометрическом титровании серной кислоты в среде метилизобутилкетона сильным основанием кривые титрования имеют два перегиба.

Методика определения. а) Если исходная кислота концентрированная, то навеску серной кислоты рассчитывают по измеренной плотности раствора:

$$a = \frac{\Delta N V_1}{1000}$$

$$V_2 = \frac{a}{\rho}$$

где Δ = молярная масса эквивалентов серной кислоты ($\Delta = 49$ г/моль); N - нормальность приготовленного раствора кислоты, моль/л; V_1 - объем приготовленного раствора серной кислоты, мл; V_2 - объем концентрированного раствора технической серной кислоты, мл; ρ - плотность концентрированного раствора исходной кислоты, г/см³.

Пробу кислоты переливают с помощью воронки в мерную колбу вместимостью 250 мл, куда предварительно наливают 100-150 мл дистиллированной воды. Содержимое колбы доводят водой до метки и тщательно перемешивают. В заранее промытую дистиллированной водой, затем небольшим объемом титранта бюретку для титрования приливают стандартный раствор щелочи NaOH и титруют 25 мл приготовленного раствора серной кислоты и 1-2 каплями соответствующего индикатора в конической колбе до изменения окраски раствора, например, от оранжево-красной до желтой в случае применения индикатора метиловый оранжевый. Отмечают объем титрованного раствора щелочи в точке эквивалентности (V_3 , мл). Проведя при этих же условиях несколько параллельных титрований порций по 25 мл кислоты, при небольших расхождениях израсходованных на титрование объемов щелочи (не более 0.1 мл), находят средний объем V_3 .

б) Если для количественного определения выдан контрольный раствор с серной кислотой в мерной колбе, то содержимое доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Далее титруют ее и получают среднее значение объема щелочи при параллельных титрованиях V_3 (мл) точно так же, как в вышеописанном п.а).

Расчет результатов определения

По значениям взятой навески или объема концентрированной серной кислоты и величинам молярных масс эквивалентов щелочи и серной кислоты, объема колбы V_k , объема серной кислоты в пипетке $V(\text{H}_2\text{SO}_4)$ и среднего объема титранта в точке эквивалентности V_3 можно рассчитать массу серной кислоты в объеме мерной колбы:

а) $g(\text{H}_2\text{SO}_4) = N(\text{NaOH}) \cdot \Delta(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_3 \cdot V_k / 1000 \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)$
или процентная концентрация (массовая доля) в технической серной кислоте

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = g(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 100\% / a$$

$$\begin{aligned}
 \text{б) } g(\text{H}_2\text{SO}_4) &= N(\text{NaOH}) \cdot \varepsilon(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_3 \cdot V_{\text{к}} / 1000 \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) \\
 g(\text{H}_2\text{SO}_4) &= T(\text{NaOH}) \cdot \varepsilon(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_3 \cdot V_{\text{к}} / \\
 & / 1000 \cdot \varepsilon(\text{NaOH}) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4), \text{ г}
 \end{aligned}$$

1.4.4. Определение содержания Na_2CO_3 и NaOH при их совместном присутствии

Определение содержания Na_2CO_3 и NaOH в их смеси может быть выполнено двумя методами, основанных на различных принципах.

Метод I. Сначала титруют анализируемую смесь 0.1 н. кислотой в присутствии фенолфталеина. При этом нейтрализуется весь NaOH и “наполовину” Na_2CO_3 , превращаемый в NaHCO_3 . Этим путем можно установить, сколько миллилитров кислоты (V') идет на титрование $\text{NaOH} + 1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3$. Затем раствор дотитровывают кислотой в присутствии метилового оранжевого. Так устанавливают, сколько миллилитров кислоты пошло на титрование NaHCO_3 , образовавшегося из Na_2CO_3 , т.е. половины Na_2CO_3 .

Таким образом, пользуясь двумя индикаторами, удается зафиксировать две точки эквивалентности: первую - когда полностью нейтрализован NaOH и “наполовину” Na_2CO_3 , и вторую точку - когда нейтрализуется NaHCO_3 . В этот момент наступает полная нейтрализация смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$.

В первой точке эквивалентности [см. ур.(1.26)- “Химические методы анализа” - Теория химических методов анализа. Изд. ВСГТУ, Улан-Удэ, 2000 г.]:

$$\text{pH} = (1/2) \cdot [\text{pK}(\text{H}_2\text{CO}_3) + \text{pK}(\text{HCO}_3^-)] = (1/2)(6.4 + 10.3) = 8.35$$

Следовательно, когда едкий натр будет полностью нейтрализован, а карбонат натрия превратится в бикарбонат, раствор станет слабощелочным. Этот момент фиксируют с помощью фенолфталеина, меняющего свой цвет в интервале $\text{pH} = 8.0 - 10.1$.

Во второй точке эквивалентности [см. табл. II.1- “Хи-

мические методы анализа” - Теория химических методов анализа. Изд. ВСГТУ, Улан-Удэ, 2000 г.]:

$$\begin{aligned}
 \text{pH} &= (1/2) \cdot \text{pK}(\text{H}_2\text{CO}_3) - (1/2) \cdot \lg C(\text{H}_2\text{CO}_3) = \\
 &= (1/2)(6.4 - \lg 0.05) = 3.85.
 \end{aligned}$$

Этот момент фиксируют с помощью метилового оранжевого, меняющего свою окраску в интервале $\text{pH} = 3.1 - 4.4$.

Уравнения реакций:



Методика определения. Если контрольный раствор получен в мерной колбе, то приливают до метки дистиллированной воды и тщательно. К титруемому раствору в объеме $V_{\text{тип}}$ прибавляют перемешивают 3-5 капель фенолфталеина и титруют 0.1н раствором HCl до обесцвечивания. По достижении первой точки эквивалентности отсчитывают количество 0.1н раствора кислоты, израсходованной на нейтрализацию NaOH и “половины” Na_2CO_3 ($V_{1 \text{HCl}}$). Затем к титруемому раствору в той же колбе прибавляют 1-2 капли метилового оранжевого и (не добавляя титрант снова до нулевой отметки бюретки) дотитровывают до появления оранжево-красной окраски. По окончании титрования, т.е. во второй точке эквивалентности, отсчитывают израсходованное количество титранта - $V_{2 \text{HCl}}$.

Заметим, что щелочные растворы легко поглощают CO_2 из воздуха. Поэтому отмеренный объем анализируемого раствора титруют немедленно и быстро, избегая излишнего взбалтывания.

Расчет результатов анализа

Зная $V_{1 \text{HCl}}$ (первое показание по шкале бюретки) и $V_{2 \text{HCl}}$ (второе показание по шкале бюретки), можно рассчитать содержание в смеси Na_2CO_3 и NaOH . Если на титрование NaOH и $1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3$ пошло $V_{1 \text{HCl}}$, а на титрование смеси

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ пошло $V_{2 \text{ HCl}}$ мл, то на титрование $1/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3$ израсходовалось $\Delta V_{\text{HCl}} = (V_{2 \text{ HCl}} - V_{1 \text{ HCl}})$. На титрование всего Na_2CO_3 израсходовано $2\Delta V_{\text{HCl}} = 2(V_{2 \text{ HCl}} - V_{1 \text{ HCl}})$, на титрование NaOH израсходовано: $(V_{2 \text{ HCl}} - 2\Delta V_{\text{HCl}}) = 2 V_{1 \text{ HCl}} - V_{2 \text{ HCl}}$.

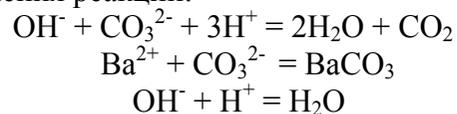
$$g(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{[N_{\text{HCl}} \cdot 2(V_{2 \text{ HCl}} - V_{1 \text{ HCl}}) \cdot \text{Э}(\text{Na}_2\text{CO}_3)/1000] \cdot V_k / V_{\text{ппп}}, \text{ г}}{g(\text{NaOH}) = [N_{\text{HCl}} \cdot (2V_{1 \text{ HCl}} - V_{2 \text{ HCl}}) \cdot \text{Э}(\text{NaOH})/1000] \cdot V_k / V_{\text{ппп}}, \text{ г}}$$

Метод II. К полученному в мерной колбе вместимостью V_k контрольному раствору, содержащему смесь Na_2CO_3 и NaOH , приливают дистиллированную воду до метки и тщательно перемешивают. Отбирают в коническую титровальную колбу $V_{\text{ппп}}$ полученного раствора и титруют эту порцию в присутствии метилового оранжевого. Этим самым устанавливают объем кислоты V''_{HCl} , который идет на титрование смеси Na_2CO_3 и NaOH .

Затем во вторую коническую титровальную колбу отбирают анализируемый раствор $V_{\text{ппп}}$ и приливают раствор BaCl_2 . При этом выпадает осадок BaCO_3 , а NaOH остается в растворе. Если не отфильтровывая осадка оттитровать кислотой NaOH в присутствии фенолфталеина, то можно определить, сколько миллилитров кислоты (V'_{HCl}) потребуются на титрование только NaOH .

Разность между объемом V''_{HCl} и V'_{HCl} выражает объем 0.1 н. раствора HCl , требующейся для нейтрализации только Na_2CO_3 .

Уравнения реакций:



При работе по этому методу получаются хорошие результаты, если анализируемая смесь содержит малые количества NaOH .

Методика определения. Для титрования берут 25 мл ($V_{\text{ппп}}$) раствора смеси. Определение общей щелочности ведут в присутствии метилового оранжевого.

Для определения содержания NaOH к 25 мл ($V_{\text{ппп}}$) новой пробы добавляют 20 мл $1,0 \text{ н.}$ раствора BaCl_2 и 2-3 капли фенолфталеина. Титруют раствором HCl до обесцвечивания фенолфталеина.

Необходимо помнить, что при поглощении титруемой смесью CO_2 из воздуха количество NaOH уменьшается (вследствие взаимодействия NaOH с CO_2 и образованием Na_2CO_3), а количество Na_2CO_3 в связи с этим увеличивается. Для предупреждения поглощения CO_2 из воздуха анализируемый раствор титруют немедленно и быстро, избегая излишнего взбалтывания.

Расчет результатов анализа

Зная V''_{HCl} (первое показание по шкале бюретки - с индикатором метиловый оранжевый) и V'_{HCl} (второе показание по шкале бюретки при титровании с индикатором фенолфталеин), можно легко рассчитать содержание в смеси NaOH и Na_2CO_3 . Если на титрование смеси ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$) израсходовано $V_2(\text{HCl})$ мл, а на титрование NaOH израсходовано $V'(\text{HCl})$ мл, то на титрование Na_2CO_3 будет израсходовано $(V'' - V')$ мл.

$$\begin{aligned} g(\text{NaOH}) &= (N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot \text{Э}_{\text{NaOH}}/1000) \cdot V_k / V_{\text{ппп}}, \text{ г}; \\ g(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= [N_{\text{HCl}} \cdot (V'' - V') \cdot \text{Э}(\text{Na}_2\text{CO}_3)/1000] \cdot V_k / V_{\text{ппп}}, \text{ г}; \end{aligned}$$

1.4.5. Определение содержания Na_2CO_3 и NaHCO_3 при их совместном присутствии

Определение карбоната и бикарбоната натрия в их смеси может быть выполнено двумя методами.

Метод 1. Полученный в колбе анализируемый раствор

доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Сначала титруют анализируемую смесь объемом ($V_{\text{пип}}$) раствором кислоты HCl в присутствии фенолфталеина (V'_{HCl}). При этом нейтрализуется “наполовину” Na_2CO_3 , превращающийся в NaHCO_3 .

Затем раствор дотитровывают кислотой в присутствии метилового оранжевого (V''_{HCl}). При этом нейтрализуется NaHCO_3 , находившийся в начальной смеси и образовавшийся из Na_2CO_3 (т.е. $1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3$). Тогда объем титранта на титрование NaHCO_3 равен ($V''_{\text{HCl}} - 2V'_{\text{HCl}}$).

Используя два индикатора, удастся, как и в случае определения смеси ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$) (см. I.4.4), наблюдать две точки эквивалентности: первую, когда “наполовину” нейтрализован Na_2CO_3 , вторую, когда нейтрализован NaHCO_3 содержащийся в исходной смеси и полученный в результате нейтрализации Na_2CO_3 . В этот момент наступает полная нейтрализация смеси ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$).

Зная, сколько миллилитров хлористоводородной кислоты израсходовано на нейтрализацию Na_2CO_3 “наполовину”, можно вычислить содержание Na_2CO_3 . При известном значении общей щелочности легко вычислить содержание NaHCO_3 .

Обычно объем 0.1н. раствора кислоты, израсходованной на титрование с метиловым оранжевым, больше объема кислоты, расходуемой при титровании с фенолфталеином. Это объясняется тем, что в присутствии метилового оранжевого оттитровывается не только вторая половина Na_2CO_3 , но и NaHCO_3 , присутствующий в исходном растворе.

1. В случае, когда объемы 0.1н. раствора HCl, израсходованные на титрование с фенолфталеином и метилоранжевым равны, то в анализируемом растворе имеется только Na_2CO_3 , с индикатором фенолфталеин оттитровывается половина Na_2CO_3 , с метилоранжевым - вторая половина Na_2CO_3 в виде Na_2CO_3 .

2. Если объем HCl, пошедший на титрование с фенолфталеином, больше объема кислоты, израсходованной на титрование с метилоранжевым, в анализируемом растворе содержится наряду с Na_2CO_3 и NaOH. Это объясняется тем, что в присутствии фенолфталеина оттитровывается не только половина Na_2CO_3 , но и NaOH.

3. Когда объем кислоты, израсходованной на титрование с фенолфталеином, равен нулю, а с метиловым оранжевым он больше нуля, то в анализируемом растворе имеется только NaHCO_3 , не титруемый в присутствии фенолфталеина.

4. Объем кислоты, израсходованной на титрование с фенолфталеином, больше нуля, а с метиловым оранжевым равен нулю. В этом случае анализируемый раствор содержит только NaOH, который полностью оттитровывается в присутствии фенолфталеина.

Таким образом, при титровании щелочных растворов, содержащих гидроксид, карбонат и гидрокарбонат натрия, в исследуемом растворе могут быть: Na_2CO_3 , $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$, NaHCO_3 , либо даже NaOH.

Расчет результатов анализа

$$g(\text{Na}_2\text{CO}_3) = [N_{\text{HCl}} \cdot V'_{\text{HCl}} \cdot \text{Э}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 2 / 1000] \cdot V_k / V_{\text{пип}}, \text{ г}$$

$$g(\text{NaHCO}_3) = [N_{\text{HCl}} \cdot (V''_{\text{HCl}} - 2V'_{\text{HCl}}) \cdot \text{Э}(\text{Na}_2\text{CO}_3) / 1000] \cdot V_k / V_{\text{пип}},$$

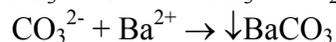
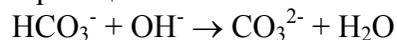
Метод 2. Смесь ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) объемом $V_{\text{пип}}$ титруют 0.1 н. раствором HCl в присутствии метилового оранжевого. Затем к другой пробе раствора ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) прибавляют титрованный раствор щелочи с таким расчетом, чтобы весь бикарбонат превратился в карбонат и, кроме того, чтобы в растворе остался избыток NaOH. К полученной смеси приливают избыток раствора BaCl_2 . При этом выпадает осадок BaCO_3 .

Не отфильтровывая осадка, оттитровывают избыток щелочи в присутствии фенолфталеина.

Зная количество кислоты, пошедшей на титрование

смеси ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$), и количество едкого натра, потребовавшегося на превращение бикарбоната в карбонат, можно рассчитать содержание каждого компонента смеси.

Уравнения реакций:



Этот метод дает хорошие результаты, когда анализируемая смесь содержит малые количества NaHCO_3 по сравнению с Na_2CO_3 .

Методика определения. Определение компонентов смеси ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) проводят обычно по методу пипетирования. Для титрования берут 25 мл ($V_{\text{пип}}$) раствора титруемой смеси. Определение общей щелочности ведут в присутствии метилового оранжевого.

Для определения содержания бикарбоната берут также 25 мл ($V_{\text{пип}}$) новой пробы смеси, добавляют 50 мл 0.1н. раствора NaOH , 20 мл 1.0 н. раствора BaCl_2 и 2-3 капли фенолфталеина. Избыток NaOH оттитровывают до обесцвечивания фенолфталеина.

Расчет результатов анализа

Если на титрование смеси ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) с метиловым оранжевым пошло V_{HCl} мл, а на титрование избытка 0.1 н. раствора NaOH с фенолфталеином - V''_{HCl} мл 0.1 н. HCl , то объем 0.1н. раствора HCl , эквивалентный содержанию NaHCO_3 , равен $(50 - V''_{\text{HCl}})$ и по этим объемам можно рассчитать содержание (в г) в смеси ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$):

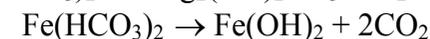
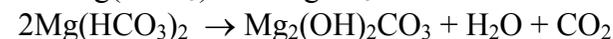
$$g(\text{NaHCO}_3) = [N_{\text{HCl}} \cdot (50 - V''_{\text{HCl}}) \cdot \varepsilon(\text{Na}_2\text{CO}_3) / 1000] \cdot V_k / V_{\text{пип}}$$

1.4.6. Определение жесткости воды

Считается, что жесткость воды зависит от наличия в ней солей двухвалентных металлов, преимущественно кальция и магния. Жесткая вода при кипячении образует накипь вследствие оседания некоторых солей кальция, магния и железа (II).

Различают жесткость *временную (устраняемую)* и *постоянную*. Временная жесткость воды обусловлена присутствием в воде бикарбонатов: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. Ее можно устранить кипячением воды.

При кипячении воды бикарбонаты разлагаются с образованием нерастворимых в воде карбонатов, оксикарбонатов и гидроокисей:



Постоянная жесткость воды обусловлена присутствием в ней преимущественно сульфатов и хлоридов кальция и магния и не устраняется кипячением. Сумма временной (устраняемой) и постоянной жесткости составляет *общую жесткость воды*.

Жесткость воды выражают в миллиграмм-моль-эквивалентах Ca^{2+} -ионов на 1л воды. 1 мг-экв жесткости соответствует содержанию $40.08/2 = 20.04$ мг Ca^{2+} или $24.31/2 = 12.16$ мг Mg^{2+} в 1л воды, где 40.08 и 24.31 - соответственно атомные массы кальция и магния: 20.04 и 12.16 - эквивалентные массы Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Известны различные единицы жесткости воды, ниже приводится таблица соотношения единиц жесткости различных стран.

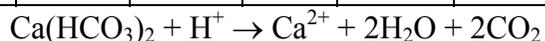
Существуют различные способы определения жесткости. Рассмотрим два из них:

- 1) определение временной жесткости титрованием стандартным раствором хлористоводородной кислоты;
- 2) комплексонометрический метод определения общей жесткости.

I. Определение временной жесткости методом нейтрализации

При титровании образца воды хлористоводородной кислотой в присутствии метилового оранжевого происходит разложение бикарбонатов, определяющих временную жесткость (см. ниже таблицу жесткостей).

Единица жесткости воды	Французская	Английская	Немецкая	Американская	Миллиэквивалент	Градус жесткости
Французская	1.00	0.70	0.56	0.58	0.200	0.0714
Английск.	1.43	1.00	0.80	0.83	0.286	0.1020
Немецкая	1.79	1.25	1.00	1.04	0.358	0.1275
Американ.	1.72	1.20	0.96	1.00	0.340	0.1232
Миллиэквивалент	5.00	3.50	2.80	2.90	1.000	0.3571
Градус жесткости	14.00	9.80	7.84	8.12	2.800	1.0000



Методика определения. В коническую титровальную колбу отбирают пипеткой 100 мл исследуемой воды, добавляют 2-3 капли метилового оранжевого и титруют 0.1н. раствором HCl до появления оранжевой окраски, отмечают объем израсходованного титранта по бюретке в момент эквивалентности (V_{HCl}).

Расчет результатов анализа

1 мл 0.1 н. стандартного раствора HCl соответствует 0.1/1000 г-экв или 0.1 мг-экв Ca^{2+} , а V_{HCl} мл HCl соответствует 0.1· V_{HCl} /1000 г-экв или 0.1· V_{HCl} мг-экв Ca^{2+} ; 0.1· V_{HCl} мг-экв находится в объеме $V(\text{H}_2\text{O})$. Чтобы выразить жесткость в миллиграмм-эквивалентах на 1л воды, нужно найденную величину разделить на $V(\text{H}_2\text{O})$ и умножить на 1000, т.е. же-

сткость исследуемой воды (Ж) равна:

$$\text{Ж} = N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot 1000 / V(\text{H}_2\text{O}) \text{ мг-экв/л.}$$

II. Определение жесткости воды комплексонометрическим методом

Определение проводят путем титрования раствором комплексона III в присутствии эриохром черного или хром темно-синего. Обычно определяют суммарное количество кальция и магния. При необходимости отдельного определения кальция и магния сначала определяют суммарное их количество. Затем в отдельной пробе осаждают кальций в виде оксалата кальция и оттитровывают ионы магния. Кальциевую жесткость определяют по разности. В присутствии некоторых примесей ход анализа изменяется. Ионы меди и цинка переводят в сульфиды, чтобы марганец не окислялся, прибавляют гидроксилламин.

Присутствие в воде Cl^- , SO_4^{2-} и HCO_3^- не мешает определению общей жесткости. Так как $\text{pPP}(\text{CaCO}_3) < \text{pK}(\text{комплекса } \text{Ca}^{2+})$, то осадок карбоната кальция растворяется и кальций количественно оттитровывают 0.05н. раствором комплексона III в присутствии аммиачно-буферного раствора и соответствующего индикатора (например, эриохром черный Т).

Для перевода мг-экв/л в градусы жесткости полученную величину жесткости в мг-экв/л умножают на 2.8.

Объем отбираемой пробы воды зависит от содержания солей кальция и магния, т.е. жесткости воды, и колеблется от 10 до 100 мл.

Жесткость воды, градусы	1-15	15-30	30-60	> 60
Объем пробы, мл	100	50	25	10

Для определения жесткости отмеряют требуемый объем анализируемой воды, добавляют 5 мл аммиачного буферного раствора (pH ≈ 9), 3-5 капель раствора эриохрома черного Т или другого подходящего комплексонометриче-

ского индикатора (например, мурексида), доводят объем смеси до 100 мл и титруют стандартным 0.05н. раствором комплексона III до изменения красной окраски раствора в синюю.

$$Ж = 0.05 \cdot V \cdot K \cdot 1000 / V(\text{H}_2\text{O}) = 50 \cdot V \cdot K / V(\text{H}_2\text{O}),$$

где: Ж - жесткость воды, мг-экв/л; V - объем израсходованного раствора комплексона III, мл; K - поправочный коэффициент 0.05 н. раствора комплексона III; V - объем взятой для исследования воды, мл.

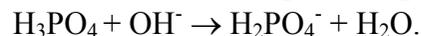
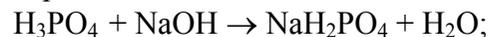
Например, для титрования взято 25 мл воды, израсходовано 2.20 мл 0.05 н. раствора комплексона III. Поправочный коэффициент (K) этого раствора равен 0.9600. Тогда

$$Ж = 0.05 \cdot 2.20 \cdot 0.9600 \cdot 1000 / 25 = 4.22 \text{ мг-экв/л.}$$

1.4.7. Определение содержания фосфорной кислоты

Титрование многоосновных кислот, например ортофосфорной, H_3PO_4 , как было показано ранее (п. II.4.2, рис. 2.13 - "Химические методы анализа" - Теория химических методов анализа. Изд. ВСГТУ, Улан-Удэ, 2000 г.), отличается некоторыми особенностями.

Определение основано на титровании стандартным раствором гидроксида натрия. Первая константа диссоциации H_3PO_4 достаточно большая ($K_1 = 1,1 \cdot 10^{-2}$; $\text{p}K_1 = 1,96$), поэтому фосфорную кислоту можно титровать в присутствии метилового оранжевого:

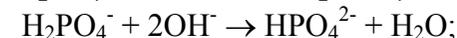
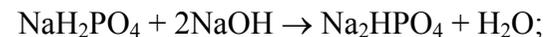


Эквивалентная масса фосфорной кислоты в этом случае равен ее молекулярной массе

$$\text{Э}(\text{H}_3\text{PO}_4) = M(\text{H}_3\text{PO}_4) / 1 = 97.9953.$$

Вторая константа диссоциации H_3PO_4 мала, она в 100 раз меньше константы диссоциации уксусной кислоты ($K_2 = 2,0 \cdot 10^{-7}$; $\text{p}K_2 = 6,7$). Поэтому фосфорную кислоту как двух-

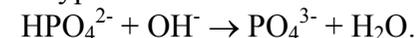
основную кислоту можно титровать в присутствии фенолфталеина:



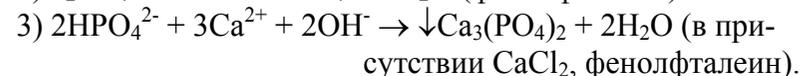
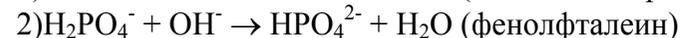
В этом случае эквивалент фосфорной кислоты равен половине ее молекулярного веса

$$\text{Э}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = M(\text{H}_3\text{PO}_4) / 2 = 97.9953 / 2 = 48.99.$$

Третья константа диссоциации H_3PO_4 очень мала ($K_3 = 3,6 \cdot 10^{-13}$; $\text{p}K = 12,44$). Поэтому оказывается невозможным оттитровать в водном растворе H_3PO_4 как трехосновную кислоту, согласно уравнению



Течению этой реакции слева направо мешает гидролиз Na_3PO_4 - соли, образованной катионом сильного основания и анионом очень слабой кислоты. Гидролиз обуславливается взаимодействием PO_4^{3-} с ионами водорода. Если ионы PO_4^{3-} осадить в виде какой-либо малорастворимой соли [например, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$], то тогда оказывается возможным оттитровать H_3PO_4 как трехосновную кислоту:



В этом случае эквивалент H_3PO_4 равен ее молекулярному весу, деленному на 3:

$$\text{Э}(\text{H}_3\text{PO}_4) = M(\text{H}_3\text{PO}_4) / 3 = 97.9953 / 3 = 32.66.$$

Методика определения. Полученный для анализа в мерной колбе контрольный раствор фосфорной кислоты доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают, отбирают аликвотную часть ($V_{\text{пил}}$), приливают 1-2 капли индикатора метилового оранжевого и титруют стандартным раствором гидроксида натрия до изменения окраски раствора от оранжевого до желтого цвета (при этом вблизи точки эквивалентности титрант приливают медлен-

но по каплям, с тем, чтобы изменение окраски произошло при добавлении одной капли титранта). Отметив объем титранта V'_{NaOH} в первой точке эквивалентности, к содержимому колбы для титрования, имеющему желтую окраску, приливают 2-3 капли второго индикатора фенолфталеин и не заполняя снова бюретку титрантом, продолжают титровать раствором NaOH до появления слабо-розовой окраски титруемого раствора. При этом объем титранта во второй точке эквивалентности соответствует V''_{NaOH} .

$$g'(\text{H}_3\text{PO}_4) = [N_{\text{NaOH}} \cdot \mathcal{E}'(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V'_{\text{NaOH}} / 1000] \cdot V_k / V_{\text{пип}}, \text{ г}$$

$$g''(\text{H}_3\text{PO}_4) = [N_{\text{NaOH}} \cdot \mathcal{E}''(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V''_{\text{NaOH}} / 1000] \cdot V_k / V_{\text{пип}}, \text{ г}$$

Здесь:

$\mathcal{E}'(\text{H}_3\text{PO}_4)$ - эквивалент фосфорной кислоты при титровании в присутствии метилового оранжевого ($\mathcal{E}' = 98,0$);

\mathcal{E}'' - эквивалент фосфорной кислоты при титровании с фенолфталеином ($\mathcal{E}'' = 49,0$);

V'_{NaOH} - объем титранта NaOH в 1-ой точке эквивалентности при титровании с метиловым оранжевым, *мл*;

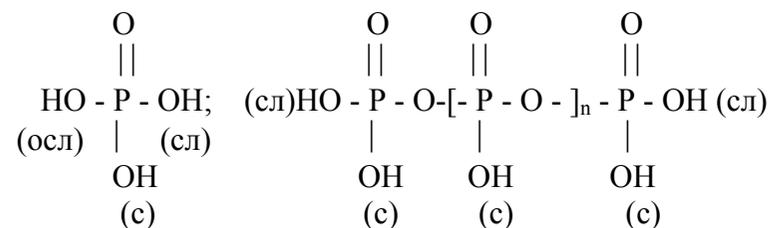
V''_{NaOH} - объем титранта NaOH во второй точке эквивалентности (при титровании с фенолфталеином), *мл*;

$V_{\text{пип}}$ - объем пробы для титрования [$V(\text{H}_3\text{PO}_4)$], *мл*;

V_k - объем колбы, *мл*.

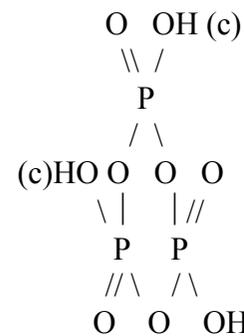
1.4.8. Анализ полифосфатов

Этот метод основан на различии констант диссоциации моно- и полифосфорных кислот, обусловленных положением иона водорода в молекуле. Полифосфаты могут быть рассмотрены как соединения с функциональными группами разной силы, хотя в качестве титруемых групп во всех практически случаях являются OH - группы. Рассмотрим приведенные ниже формулы



*Ортофосфорная
кислота*

Линейный полифосфат



- *Циклический
полифосфат*

Примечания:

с - сильная кислота;
сл - слабая кислота;
осл - очень слабая
кислота

На концевых группах линейных полифосфатов находятся два слабодиссоциирующих иона водорода. Для ортофосфорной кислоты $pK_1 = 1,96$; $pK_2 = 6,70$; $pK_3 = 12,44$. При титровании гидроксидом натрия при $pH = 4,5$ оттитровывается (с индикатором метиловый красный) первый ион водорода, а при $pH = 9$ (с индикатором фенолфталеин) - второй.

В результате полного гидролиза полифосфатов (как линейных, так и циклических) образуется только ортофосфат. Третий ион водорода в ортофосфате обычно не титруется [см. работу 1.4.7], но при добавлении нитрата серебра осаждается ортофосфат, в этом случае после осаждения можно оттитровать и третий ион водорода.

1. Метод титрования полифосфатов состоит из следующих этапов.

В мерную колбу помещают анализируемую смесь полифосфатов, приливают дистиллированную воду до метки и тщательно перемешивают.

1) В титровальную колбу переносят смесь полифосфатов в объеме пипетки, добавляют разбавленную хлористоводородную кислоту, чтобы перевести их в соответствующие кислоты. Затем раствор титруют стандартным раствором NaOH, сначала с метиловым красным до желтой окраски (V_1) - до pH = 4,5.

2) Затем к тому же анализируемому раствору приливают несколько капель фенолфталеина и продолжают при перемешивании титровать до слабозеленой окраски (V_2) - до pH = 9,0.

3) К слабозеленому раствору добавляют избыток HCl для переведения нейтрализованных фосфатов в соответствующие кислоты и несколько капель метилового красного. Избыток HCl и сильнокислотные группы фосфатов опять оттитровывают стандартным раствором NaOH до появления желтой окраски (pH = 4,5), записывают объем титранта (V_3) и добавляют избыток нитрата серебра, снова приливают 1-2 капли метилового красного и продолжают титровать до появления желтой окраски (до pH = 5,0). Объем титранта в этот момент равен V_4 .

Объем титранта ($V_2 - V_1$) соответствует оттитровыванию слабокислотных групп в ортофосфате и линейных фосфатах, а объем титранта ($V_4 - V_3$) соответствует содержанию оттитрованных слабокислотных групп и косвенно оттитрованным слабокислотным группам ортофосфата, которые нельзя оттитровать при прямом кислотно-основном титровании.

4) Во второй аликвотной части анализируемого раствора ($V_{\text{пил}}$) проводят полный гидролиз, обрабатывая рас-

твором HCl в течение 1 часа. Вновь проводят титрование образующегося ортофосфата стандартным раствором NaOH с индикатором метиловый красный до pH = 4,5 (V_5) и фенолфталеином до pH = 9,0 (V_6). Объем титранта ($V_6 - V_5$) соответствует общему содержанию фосфора.

Присутствие метафосфатов, содержащих одну сильнокислотную группу на один атом фосфора, существенно усложнит количественный анализ.

Поэтому метафосфаты должны отсутствовать.

1) $n_1 = (V_6 - V_5)/V_1$ - число сильнокислотных OH-групп полифосфата;

2) $n_2 = (V_6 - V_5)/(V_2 - V_1)$ - число слабокислотных OH-групп полифосфата;

3) $n_3 = (V_6 - V_5)/[(V_4 - V_3) \cdot (V_2 - V_1)]$ - число очень слабых кислотных OH-групп полифосфата.

II. Примерно 200 г тонкоизмельченного в порошок полифосфата растворяют в 100 см³ воды и раствор кипятят в течение 6-8 часов. При этом происходит гидролитическое расщепление всех связей P-O-P. После охлаждения раствор титруют 0,1н. раствором щелочи в присутствии фенолфталеина. Расход титранта V_7 . Затем проводят обратное титрование 0,1н. раствором HCl в присутствии смешанного индикатора (метиловый красный + бромкрезоловый зеленый), при этом расход титранта V_8 . По объему V_7 определяют количество в молях сильно- и слабокислотных OH-групп, а по V_8 - только слабокислотных.

Число оттитрованных слабокислотных OH-групп:

$$n_{\text{сл}} = (MВ \cdot T_{\text{NaOH}} \cdot V_8) / a \cdot \mathcal{E}_{\text{NaOH}}$$

Число оттитрованных сильнокислотных OH-групп:

$$n_{\text{с}} = MВ \cdot T_{\text{NaOH}} \cdot (V_7 - V_8) / a \cdot \mathcal{E}_{\text{NaOH}}$$

где: MВ - молекулярная масса полифосфата, г;

T_{NaOH} - титр стандартного раствора NaOH, г/мл;

a - навеска полифосфата, г;

\mathcal{E} - эквивалентная масса NaOH, г/моль.

II. ПРИМЕНЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

Окислительно-восстановительное титрование основано на взаимодействии определяемого вещества со стандартным раствором окислителя или восстановителя. Чтобы титрование имело смысл, определяемое вещество перед началом титрования должно полностью существовать в единственной степени окисления. Для выполнения этого условия часто требуется вспомогательный окислитель или восстановитель.

Сначала рассмотрим вспомогательные реагенты, регулирующие степень окисления определяемого вещества, затем перейдем к свойствам и применению некоторых обычных стандартных окислителей и восстановителей.

II.1. Вспомогательные реагенты

На стадиях, предшествующих окислительно-восстановительному титрованию, определяемое вещество часто присутствует более чем в одной степени окисления. Например, если сплав железа растворить в кислоте, образуется смесь железа (II) и железа (III). Следовательно, перед тем как титровать железо, необходимо добавить реагент, который количественно переведет элемент либо в двухвалентное состояние для титрования стандартным раствором окислителя, либо в трехвалентное состояние для титрования стандартным раствором восстановителя. Такой вспомогательный реагент должен обладать определенными свойствами. Он должен быть достаточно сильным окислителем или восстановителем, чтобы количественно перевести определяемое вещество в нужное состояние окисления, но при этом он не должен переводить другие компоненты раствора в состояние окисления, в котором они также реаги-

руют с титрантом. Другое требование состоит в том, чтобы избыток реагента можно было легко удалить из раствора, так как он почти всегда мешает титрованию, реагируя со стандартным раствором. Так, реагент, который должен количественно перевести железо в двухвалентное состояние для титрования стандартным раствором перманганата, должен быть хорошим восстановителем. Если из раствора не удалить избыток реагента, оставшийся после восстановления, это неизбежно приведет к расходу перманганата.

Реагенты, наиболее часто применяющиеся для предварительной обработки пробы, описываются в следующих разделах.

II.2. Окислители Висмутат натрия

Висмутат натрия - чрезвычайно сильный окислитель, способный количественно превратить марганец (II) в перманганат. Он существует в виде малорастворимого твердого соединения неопределенного состава. Его формулу обычно записывают в виде NaBiO_3 . При взаимодействии висмут (V) переходит в более обычное трехвалентное состояние. Обычно раствор, который необходимо окислить, кипятят с избытком твердого окислителя, а затем избыток реагента отфильтровывают.

Персульфат аммония

В кислых растворах реактив персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ является очень сильным окислителем, превращающим хром в бихромат, церий (III) в церий (IV) и марганец (II) в перманганат по соответствующей полуреакции

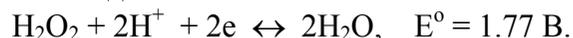


Окисление катализируется следами иона серебра. Избыток реагента легко разрушается при кипячении раствора в течение нескольких минут:



Перекиси (пероксиды) натрия и водорода

Перекиси являются удобными окислителями. Используют и твердую натриевую соль, и разбавленные растворы кислоты. Полу реакция для перекиси в кислом растворе записывается в виде



Избыток реагента легко разлагается при непродолжительном кипячении:



II.3. Восстановители

Металлы

Рассмотрение данных из таблиц стандартных окислительных потенциалов позволяет обнаружить хорошие восстановители среди чистых металлов. Для проведения предварительного восстановления удобны цинк, кадмий, алюминий, свинец, никель, медь, ртуть и серебро.

II.4. Перманганатометрия

Перманганат калия - сильный окислитель, один из наиболее применяемых стандартных окислителей. Окраска раствора перманганата настолько интенсивна, что индикатор обычно не требуется. Существенным недостатком реагента является его способность окислять хлорид-ион, поскольку соляная кислота - часто применяемый растворитель. Разнообразие возможных продуктов реакции может иногда приводить к неопределенности стехиометрии окисления перманганатом. Наконец, растворы перманганата не очень устойчивы.

Титрование перманганатом является одним из самых распространенных и доступных ред-окс-методов объемного

анализа, широко применяемых в химико-аналитической практике в заводских, научно-исследовательских и учебных лабораториях. Методами перманганатометрии можно определять разнообразные неорганические и органические вещества.

а) **Восстановители:** металлы (Fe, Bi, Ag, Cd, Zn, редкоземельные металлы и др.), неметаллы (Sb, As, P и др.), ионы низших степеней окисления, способные давать соединения элементов высших степеней окисления (Fe^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Sn^{2+} , Cu^+ , Tl^{3+} , V^{3+} , V^{4+} , W^{4+} , As^{3+} и др.), заряженные ионы неметаллов (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} и др.), комплексные анионы-восстановители (SO_3^{2-} , SeO_3^{2-} , TeO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^- , CN^- , NO_2^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$), поли- и оксикарбоновые кислоты, альдегиды, муравьиную, мочевую, аскорбиновую, сульфоновую кислоты, сахара, полифенолы, ненасыщенные соединения и др.

б) **Окислители:** Fe^{3+} , Ce^{IV} , V^{V} , Mo^{VI} , W^{VI} , Cr^{6+} , MnO_2 , PbO_2 , NO_3^- , BrO_3^- , ClO_3^- , IO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и др.

Титрование перманганатом может осуществляться прямым, обратным и косвенным методами. Прямым методом титрования определяют многие восстановители, которые легко без потерь окисляются перманганатом. Методы обратного титрования обычно применяют для определения восстановителей, которые окисляются перманганатом слишком медленно, и окислителей, которые предварительно восстанавливаются соответствующими восстановителями до соединений низших степеней окисления.

Для определения многих веществ, не окисляющихся перманганатом в строго эквивалентных количественных отношениях и для которых неприменимы методы обратного титрования, применяют косвенные методы титрования перманганатом. Поясним это на следующем примере.

Многие металлы (например, серебро), или соединения элементов низших степеней окисления (например, Cu^+)

непосредственно не могут быть оттитрованы перманганатом ни прямым, ни обратным методами титрования. В этом случае можно прибегнуть к предварительному их окислению действием Fe^{3+} . Для этой цели обычно применяют раствор железных квасцов, не содержащий свободного кислорода. Образующиеся при этом в эквивалентном количестве по отношению определяемого металла ионы Fe^{2+} затем титруют перманганатом.

II.4.1. Преимущества и недостатки перманганатометрического метода

По сравнению с другими методами окисления-восстановления рассматриваемый метод отличается рядом преимуществ.

1. Исходные стандартные растворы перманганата окрашены в малиново-красный цвет. Поэтому конечную точку титрования можно определять по розовой окраске титруемого раствора при титровании прямым методом или по исчезновению окраски при титровании обратным методом, не применяя окислительно-восстановительных индикаторов.

2. Титрование перманганатом можно осуществлять в кислой, щелочной и даже в нейтральной средах.

3. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ достаточно высок ($E^0 = 1.51 \text{ В}$). Поэтому многие вещества, которые невозможно оттитровать растворами более слабых окислителей, можно легко определять изучаемым методом.

4. Перманганат также применяют для определения веществ, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами. Такого рода определения основаны на осаждении определяемых ионов в виде малорастворимых соединений, получаемых при действии восстановителей (например, оксалатов), и последующем титровании пер-

манганатом избытка восстановителя, или ионов осадителя, связанных в осадок.

Этому методу присущи и некоторые недостатки. Существенным недостатком реагента является его способность окислять хлорид-ион, поскольку соляная кислота - часто применяемый растворитель. Поэтому избегают применять хлористоводородную кислоту для подкисления титруемого раствора. Разнообразие возможных продуктов реакции может иногда приводить к неопределенности стехиометрии окисления перманганатом. Наконец, растворы перманганата не очень устойчивы.

Состояние динамических равновесий, устанавливающихся в процессе титрования перманганатом, зависит от различных факторов, поэтому определения необходимо проводить при строго определенных условиях, рекомендуемых методиками анализа.

II.4.2. Реакции перманганат-иона

Наиболее часто перманганат калия применяют в виде 0.05, 0.1н. или более концентрированных растворов в минеральных кислотах. В этих условиях продуктом реакции является ион марганца (II):



Хотя механизм образования марганца (II) часто сложен, окисление большинства веществ в кислых растворах протекает быстро. Заметным исключением является реакция со щавелевой кислотой, требующая повышенной температуры, и реакция с мышьяком (III), для протекания которой необходим катализатор.

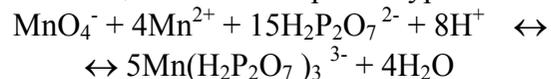
В слабо кислых ($\text{pH} > 4$), нейтральных или слабо щелочных растворах восстановление перманганата обычно протекает с участием трех электронов, и в результате образуется коричневый осадок диоксида марганца MnO_2 . В этих условиях перманганатом можно оттитровать некоторые вещества: например, цианид окисляется до цианата;

сульфид, сульфит и тиосульфат - до сульфата; марганец (II) - до диоксида марганца; гидразин - до азота.

Растворы марганца (III) неустойчивы из-за реакции диспропорционирования



Однако ион марганца (III) образует несколько достаточно устойчивых комплексов, обуславливающих существование марганца в состоянии +3 в водных растворах. Этот факт был использован для титрования марганца (II) перманганатом в растворах с высокой концентрацией пирофосфат-иона. Реакцию можно выразить уравнением



Титрование проводят в интервале pH 4-7.

В растворах гидроксида натрия с концентрацией выше 1 н. перманганат-ион восстанавливается с участием одного электрона, образуя MnO_4^{2-} . Окислением перманганатом в щелочных растворах можно воспользоваться для определения некоторых органических соединений.

II.4.3. Конечная точка

Одним из наиболее очевидных достоинств перманганата калия является интенсивная фиолетовая окраска, которая обычно служит индикатором при титровании. Чтобы придать заметную окраску 100 мл воды, достаточно всего лишь 0.01-0.02 мл 0.02 М (0.1 н.) раствора перманганата калия. В случае очень разбавленных растворов перманганата конечную точку устанавливают по изменению окраски дифениламиносульфо кислоты или комплекса железа (II) с 1,10-фенантролином.

Окраска перманганата в конечной точке неустойчива и постепенно обесцвечивается в результате взаимодействия избытка перманганата с ионом марганца (II), присутствующим в конечной точке в относительно большом количестве:

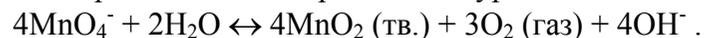


Константа равновесия этой реакции (ее легко рассчитать из значений стандартных потенциалов двух полуреакций) имеет значение порядка 10^{47} . Таким образом, даже в сильно кислом растворе концентрация перманганата, сосуществующего в равновесии с ионом марганца (II), мала. Но скорость установления этого равновесия тоже мала, поэтому окраска в конечной точке ослабляется постепенно.

Интенсивная окраска раствора перманганата осложняет измерение объемов реагента в бюретке. Поэтому более удобно за точку отсчета принимать поверхность жидкости, а не нижнюю часть мениска.

II.4.4. Устойчивость растворов перманганата

Водные растворы перманганата недостаточно устойчивы из-за способности перманганат-иона окислять воду. Этот процесс можно представить уравнением



Хотя величина константы этого равновесия указывает на то, что образующиеся продукты в нейтральной среде устойчивы, реакция протекает так медленно, что правильно приготовленный раствор перманганата довольно устойчив. Установлено, что его разложение ускоряется на свету, при нагревании, под действием кислот, оснований, ионов марганца (II) и диоксида марганца. Влияние этих факторов необходимо свести к минимуму, чтобы получить устойчивый раствор реагента. Разложение растворов перманганата ускоряется в присутствии диоксида марганца. Поскольку диоксид марганца является также и продуктом разложения перманганата, этот осадок оказывает *автокаталитический* эффект на процесс разложения.

При длительном стоянии раствора перманганата в бюретке часто наблюдается фотохимический катализ процесса его разложения. Образование коричневых пятен ди-

оксида марганца указывает на то, что концентрация реагента изменилась.

Как правило, следует избегать нагревания кислых растворов, содержащих избыток перманганата, поскольку ошибку, вызванную разложением реагента, нельзя правильно скомпенсировать проведением холостого опыта. В то же время вполне допустимо титрование горячих кислых растворов восстановителей непосредственно раствором перманганата, так как в любой момент титрования концентрация окислителя не будет настолько большой, чтобы вызвать заметную ошибку.

II.4.5. Приготовление, стандартизация и хранение растворов перманганата

Твердый перманганат калия, обычно применяемый для приготовления растворов перманганата, всегда в какой-то степени загрязнен диоксидом марганца, и вследствие этого по точной навеске нельзя приготовить стандартные растворы перманганата.

Чтобы получить достаточно устойчивый раствор перманганата, принимают ряд мер предосторожности. Пожалуй, наиболее важным фактором, влияющим на устойчивость перманганата, является каталитическое действие диоксида марганца. Эта примесь содержится в исходном препарате, а также образуется при окислении перманганатом органических веществ из воды, применяемой для приготовления раствора. Удаление диоксида марганца фильтрованием заметно повышает устойчивость растворов перманганата. Перед фильтрованием следует выждать некоторое время, чтобы произошло полное окисление примесей в воде. Для ускорения реакции окисления раствор можно прокипятить. Для фильтрования нельзя применять бумажный фильтр, так как он реагирует с перманганатом, образуя диоксид марганца.

Стандартные растворы нужно хранить в темноте. Если в растворе замечен какой-либо осадок, его необходимо отфильтровать и повторно стандартизировать раствор. В любом случае повторная стандартизация через неделю-другую является хорошей профилактической мерой.

Для работы обычно готовят 1.0 - 2.0 л 0.05н. или 0.1 н. раствора перманганата калия. Если титрование проводят в кислой среде, то его эквивалентная масса равна $(M/5) = 158.04/5 = 31.608 \text{ г}$.

Навеску, рассчитанную для приготовления нужного объема раствора KMnO_4 заданной нормальности, отвешивают на технических весах в бюксе или на часовом стекле и растворяют в требуемом количестве дистиллированной воды в конической колбе с притертой стеклянной пробкой. Воду отмеривают цилиндром. Перманганат калия растворяется медленно, поэтому рекомендуется его предварительно измельчить. Приготовленный раствор взбалтывают и оставляют стоять 7-8 дней. В течение этого времени имеющиеся в нем примеси окисляются. Выделившийся осадок диоксида марганца, как было описано выше, отфильтровывают через воронку со стеклянной ватой или сливают раствор при помощи сифона. Часто для ускорения приготовления раствора перманганата рекомендуется нагреть его в конической колбе до кипения, охладить и после этого отфильтровать осадок.

Иногда стандартный раствор перманганата готовят не из навески KMnO_4 , а из его раствора.

Приготовленный раствор, защищенный от света в темной стеклянной бутылке или в склянке, обернутой защитной черной бумагой, сохраняется достаточно долго.

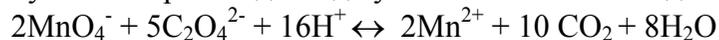
II.4.5.1. Стандартизация раствора перманганата калия

по щавелевой кислоте, оксалатам натрия, аммония

Установочные вещества. Титр раствора перманганата калия устанавливают по $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - щавелевой кислоте, оксалату аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, оксалату натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, мышьяковистому ангидриду As_2O_3 , гексацианоферрату (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, по металлическому железу и некоторым другим веществам.

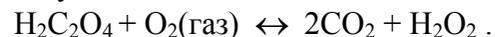
Наиболее удобны как установочные вещества щавелевая кислота и ее соли, так как они легко могут быть очищены от примесей перекристаллизацией из воды.

В кислом растворе перманганат окисляет щавелевую кислоту или ее производные до углекислого газа и воды:



При комнатной температуре эта реакция протекает медленно, даже при повышенной температуре скорость ее невысока, если она не катализируется ионами марганца (II). Так, в начале титрования для обесцвечивания горячего раствора щавелевой кислоты требуется несколько секунд. Затем, когда концентрация марганца (II) становится значительной, обесцвечивание происходит быстро вследствие автокатализа.

Стехиометрия реакции между перманганат-ионом и щавелевой кислотой детально изучалась американскими химиками Мак-Брайдом, позднее Фаулером и Брайтом. Первый из этих исследователей разработал методику, предполагающую медленное титрование щавелевой кислоты при температуре 60-90°C до появления устойчивой бледно-розовой окраски незначительного избытка перманганата. Фаулер и Брайт показали, что при таком титровании расход перманганата на 0.1-0.4% меньше, возможно, в результате окисления небольшой части щавелевой кислоты кислородом воздуха:



Установлено, что в горячем растворе перекись самопроизвольно разлагается на кислород и воду.

Фаулер и Брайт разработали методику стандартизации раствора перманганата, по которой к холодному раствору щавелевой кислоты быстро добавляют 90-95% необходимого количества перманганата. После того как прореагирует весь титрант, раствор нагревают до 55-60°C и дотитровывают перманганатом, как обычно. Этот способ сводит к минимуму окисление щавелевой кислоты кислородом воздуха и позволяет получить данные, совпадающие с теоретическими, но его недостаток состоит в том, что необходимо знать приблизительную нормальность раствора перманганата, чтобы правильно сделать первоначальную добавку реагента. В этом отношении метод Фаулера и Брайта не столь удобен, как метод Мак-Брайда.

Во многих случаях метод Мак-Брайда дает совершенно правильные данные (обычно завышенные на 0.2-0.3%). Если требуется более точная стандартизация, одно титрование удобно провести этим методом, чтобы получить приблизительную нормальность раствора, а затем выполнить два титрования по методу Фаулера и Брайта.

Более всего удобно пользоваться оксалатом аммония или оксалатом натрия, которые не изменяются при хранении.

Установка характеристик (титра, нормальности) перманганата калия - стандартизация может быть проведена методом отдельных навесок и методом пипетирования (аликвотным методом).

II.4.5.2. Метод отдельных навесок

На аналитических весах берут несколько навесок (3-5) оксалата аммония, растворяют их в дистиллированной воде и каждый из полученных растворов титруют перманганатом. Навески рассчитывают так, чтобы на титрование каждой из них пошло около 20 мл приготовленного стандартно-

го раствора перманганата калия. Эквивалентная масса установочного вещества оксалата аммония $\mathcal{E}[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ или $\mathcal{E}_{\text{o.a.}} = 71.057$. Следовательно, надо взять навеску около $0.1 \cdot 20 \cdot 71.057 / 1000$, т.е. приблизительно 0.1421 г.

Навеску переносят в коническую колбу, растворяют в 20-25 мл воды, прибавляют 15-20 мл 2 н. раствора серной кислоты и нагревают смесь до 70-80°C. Кипятить раствор не рекомендуется, оксалат аммония при этом довольно легко разлагается. Нагревание раствора следует проводить на водяной бане.

Нагретый раствор титруют перманганатом до бледно-розовой окраски раствора, не исчезающей в течение 2-3 мин. Первые капли перманганата обесцвечиваются медленно, затем обесцвечивание KMnO_4 происходит быстро.

Стандартный раствор перманганата калия желательно поместить в бюретку со стеклянным краном. Соединений с помощью резиновых трубок следует избегать, так как перманганат калия окисляет резину и титр раствора изменяется.

II.4.5.3. Установка титра раствора KMnO_4 методом пипетирования

На аналитических весах берут одну навеску оксалата аммония (для приготовления 250 мл 0.05 н. раствора навеска оксалата аммония составляет 0.8882 г; для приготовления других объемов и нормальностей навеска будет равна $m_{\text{o.a.}} = (C_n \cdot \mathcal{E}_{\text{o.a.}} \cdot V / 1000 \text{ мл})$ и переносят ее в мерную колбу емкостью 250 мл (V_k), растворяют в воде и объем раствора доводят до метки. Затем пипеткой берут из мерной колбы аликвотную часть (20-25 мл) оксалата аммония ($V_{\text{o.a.}}$), подкисляют 15-20 мл 2 н. раствора серной кислоты, нагревают смесь до 70-80°C и титруют перманганатом до появления слабо-розового окрашивания ($V_{\text{п.к.}}$). Титрование проводят 2-3 раза.

II.4.5.4. Расчет титра и нормальности раствора перманганата калия

Титр раствора оксалата аммония $T_{\text{o.a.}}$:

$$T_{\text{o.a.}} = m_{\text{o.a.}} / V_k, \text{ г/мл};$$

Нормальность раствора оксалата аммония $N_{\text{o.a.}}$:

$$N_{\text{o.a.}} = 1000 \cdot T_{\text{o.a.}} / \mathcal{E}_{\text{o.a.}}, \text{ моль/л};$$

а) титр раствора перманганата калия по титру оксалата аммония:

$$T_{\text{п.к.}} = \mathcal{E}_{\text{п.к.}} T_{\text{o.a.}} V_{\text{o.a.}} / \mathcal{E}_{\text{o.a.}} V_{\text{п.к.}}, \text{ г/мл};$$

$$N_{\text{п.к.}} = 1000 T_{\text{п.к.}} / \mathcal{E}_{\text{п.к.}}, \text{ моль/л};$$

б) по нормальности оксалата аммония:

$$N_{\text{п.к.}} = N_{\text{o.a.}} V_{\text{o.a.}} / V_{\text{п.к.}}, \text{ моль/л};$$

$$T_{\text{п.к.}} = \mathcal{E}_{\text{п.к.}} N_{\text{п.к.}} / 1000, \text{ г/мл}.$$

Здесь $m_{\text{o.a.}}$ - навеска оксалата аммония, г; $T_{\text{o.a.}}$, $T_{\text{п.к.}}$ - титр растворов оксалата аммония и перманганата калия, г/мл; $\mathcal{E}_{\text{o.a.}}$, $\mathcal{E}_{\text{п.к.}}$ - эквивалентные массы (молярные массы эквивалентов) оксалата аммония (71.057) и перманганата калия (31.608 - в кислой среде), г/моль; $N_{\text{o.a.}}$, $N_{\text{п.к.}}$ - нормальности растворов оксалата аммония и перманганата калия, моль/л; $V_{\text{o.a.}}$ и $V_{\text{п.к.}}$ - объемы раствора оксалата аммония для титрования ($V_{\text{пип}}$) и титранта в точке эквивалентности (в конечной точке титрования, при появлении слабо-розовой окраски), мл; V_k - объем мерной колбы для приготовления раствора оксалата аммония из его навески ($m_{\text{o.a.}}$), мл.

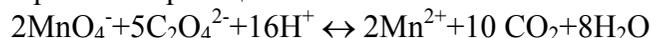
II.4.6. Определение восстановителей

II.4.6.1. Определение щавелевой кислоты и оксалатов

Определение щавелевой кислоты и ее солей основано (как было отмечено выше) на титровании их растворов стандартным раствором перманганата калия в кислой среде. По количеству перманганата, израсходованного на титрование известной навески или известного объема исследуемого вещества, вычисляют количество оксалата или ща-

велевой кислоты. Определение оксалат-ионов применяют при анализах технической щавелевой кислоты, ее солей и при перманганатометрическом определении кальция.

Уравнение реакции:



Рассчитанную навеску щавелевой кислоты или оксалата взвешивают в бюксе сначала на технических весах, затем - на аналитических. Величину навески определяют по разности двух взвешиваний бюкса: до и после взятия навески. Взятую навеску пересыпают в мерную колбу, растворяют, затем доводят объем раствора до метки и перемешивают. Для титрования берут аликвотные порции раствора в конические колбы и титруют, как было указано выше (при стандартизации раствора перманганата калия).

Если для определения щавелевой кислоты получен контрольный раствор в мерной колбе, то его доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и титруют аликвотный объем ($V_{\text{ппп}}$) раствора щавелевой кислоты в конической колбе, предварительно подкислив и нагрев раствор до $70-80^\circ\text{C}$, до появления слабо-розовой окраски как и при установлении характеристик (титра и нормальности) KMnO_4 . При этом средний объем титранта в конечной точке (в точке эквивалентности) равен $V_{\text{п.к.}}$.

Расчеты

1. По титру раствора перманганата калия:

$$g_{\text{щ.к.}} = \mathcal{E}_{\text{щ.к.}} \cdot T_{\text{п.к.}} \cdot V_{\text{п.к.}} / \mathcal{E}_{\text{п.к.}} (V_{\text{к}} / V_{\text{ппп}}), g$$

2. По нормальности раствора перманганата калия:

$$g_{\text{щ.к.}} = (\mathcal{E}_{\text{щ.к.}} \cdot N_{\text{п.к.}} \cdot V_{\text{п.к.}} / 1000) (V_{\text{к}} / V_{\text{ппп}}), g$$

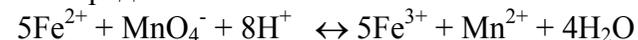
где $g_{\text{щ.к.}}$ - количество щавелевой кислоты, g ; $\mathcal{E}_{\text{щ.к.}}$ и $\mathcal{E}_{\text{п.к.}}$ - эквивалентные массы щавелевой кислоты (45.02) и перманганата калия (31.608), $g/\text{моль}$; $N_{\text{п.к.}}$ и $T_{\text{п.к.}}$ - нормальность (моль/л) и титр ($g/\text{мл}$) раствора перманганата калия; $V_{\text{п.к.}}$ и $V_{\text{ппп}}$ - средний объем титранта KMnO_4 в конечной точке титрования (в точке эквивалентности) и объем пробы щаве-

левой кислоты в пипетке, взятой для титрования аликвотным методом, мл ; $V_{\text{к}}$ - объем колбы, мл .

Отметим, что $(\mathcal{E}_{\text{щ.к.}} \cdot N_{\text{п.к.}} / 1000)$ - это титр титранта (перманганата калия) по титруемому веществу (по щавелевой кислоте) - показывает, сколько граммов определяемого вещества (щавелевой кислоты) соответствует одному миллилитру титранта (перманганата калия).

П.4.6.2. Определение соединений железа (II)

Определение содержания железа в какой-либо соли железа, например, в кристаллогидрате - железном купоросе $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или в другом кристаллогидрате соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, обычно проводят прямым титрованием стандартным раствором перманганата калия в сернокислой среде:



Рассчитанную навеску сульфата железа (II) переносят в мерную колбу и прибавляют туда 100-150 мл 2 н. серной кислоты, доводят объем водой до метки и хорошо перемешивают. Прибавление избытка серной кислоты необходимо не только для предотвращения гидролиза солей железа (III), образующихся в процессе окисления ионов железа (II), но и для перевода в раствор примеси основных солей окиси железа, обычно присутствующих в солях железа (II). Кроме того, серная кислота замедляет окисление железа (II) кислородом воздуха.

При титровании берут аликвотные части раствора. Реакция окисления железа (II) идет быстро, без нагревания раствора. Конец реакции определяется по появлению розового окрашивания, вызываемого одной избыточной каплей раствора перманганата калия, не изменяющегося в течение минимум 1 мин. Иногда в раствор вводят фосфорную кислоту, связывающую окрашенные в желтоватый цвет ионы железа (III) в бесцветный комплекс $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$. Благодаря этому более отчетливо наблюдается переход окраски

от бесцветной к розовой. Чтобы ионы железа (II) не окислились кислородом, следует избегать длительного соприкосновения их с воздухом. Все операции - взвешивание, растворение, титрование - должны проводиться быстро.

Расчеты

1. Количество сульфата железа

$$g_{с.ж.} = (Э_{с.ж.} N_{п.к.} V_{п.к.} / 1000) (V_{к.} / V_{ппп.}), г$$

2. Содержание сульфата железа (%%) во взятой навеске составляет

$$g_{с.ж.} (\%) = (g_{с.ж.} \cdot 100) / a,$$

где $Э_{с.ж.}$ - эквивалентная масса сульфата железа, *г/моль*; $N_{п.к.}$ - нормальность титранта, *моль/л*; $V_{п.к.}$ - средний объем титранта в конечной точке титрования (в точке эквивалентности), *мл*; $V_{к.}$ - объем колбы, *мл*; $V_{ппп.}$ - объем аликвотной части титруемого раствора, содержащего железо, *мл*; a - взятая навеска пробы с железом (*г*), растворенной в объеме колбы $V_{к.}$.

II.4.6.3. Определение содержания железа (II) в присутствии Cl^- -ионов

При определении железа в присутствии Cl^- происходит сопряженное окисление хлорид-ионов. Вследствие этого часть хлора выделяется из раствора в виде газа, что приводит к повышенному расходу $KMnO_4$ и результаты получаются неточными. Чтобы избежать этого, титрование проводят по методу Циммермана-Рейнгардта с прибавлением защитной смеси, состоящей из сульфата марганца, серной и фосфорной кислот. Сульфат марганца является антикатализатором реакции окисления Cl^- -ионов и задерживает их окисление, так как Mn^{2+} -ионы легче окисляются, чем Cl^- -ионы. Желтая окраска хлорида железа (III) может маскировать розовую окраску перманганата. Фосфорная кислота связывает железо (III) в бесцветный комплекс $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$.

Определение железа (II) в присутствии Cl^- имеет большое практическое значение при определении его в

сплавах, металлах, рудах, которые обычно растворяют в хлористоводородной кислоте.

К раствору, содержащему Fe^{2+} , прибавляют 10-15 *мл* раствора Циммермана-Рейнгардта, затем смесь разбавляют водой приблизительно до 100 *мл* и медленно титруют перманганатом до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

Расчет

Количество железа в пробе $g_{ж.}$ равно

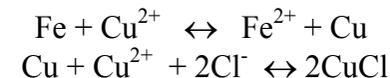
$$g_{ж.} = Э_{ж.} N_{п.к.} V_{п.к.} / 1000, г$$

Здесь $Э_{ж.}$ - эквивалентная масса соединения железа, *г/моль*; $N_{п.к.}$ и $V_{п.к.}$ - нормальность титранта (*моль/л*) и средний объем титранта (перманганата калия) в точке эквивалентности, *мл*.

II.4.6.4. Определение содержания металлического железа в присутствии оксидов железа

Определение металлического железа основано на растворении сначала железа в разбавленной серной кислоте в колбе, снабженной клапаном Бунзена, и последующем титровании стандартным раствором перманганата калия $KMnO_4$ образовавшихся ионов железа (II). [Клапан Бунзена представляет собой короткую резиновую трубку, середине которой сделан продольный разрез. Верхний конец трубки закрыт стеклянной палочкой. Благодаря такому устройству газы выходят из колбы, а воздух в колбу не попадает].

Определение металлического железа в присутствии его оксидов основано на предварительной обработке смеси раствором, содержащим $KCl, CuCl_2$ и CH_3COOH , отделении оксидов железа и последующем титровании стандартным раствором $KMnO_4$ ионов железа (II), образующихся согласно следующему уравнению:



Методика определения. Измельченную пробу, содержащую 0.1 г металлического железа, помещают в коническую колбу емкостью 250 мл. Затем в колбу наливают 30 мл насыщенного двуокисью углерода раствора реактива, приготовленного из 1000 мл H₂O, 54 г CuCl₂ · 2H₂O, 47 г KCl, 0.5 мл 70%-ной CH₃COOH.

В указанном реактиве окислы железа не растворяются. Смесь перемешивают 30 мин. Осадок отфильтровывают, фильтрат собирают во вторую коническую колбу. Первую колбу и фильтр тщательно промывают 100 мл дистиллированной воды. Промывные воды прибавляют к фильтрату.

Для восстановления избытка CuCl₂ в фильтрат добавляют 1г алюминиевых стружек и 6 мл разбавленной (1:1) хлористоводородной кислоты. Смесь кипятят до обесцвечивания раствора:



Осадок отфильтровывают и промывают. Фильтрат и промывные воды собирают в третью коническую колбу и титруют в присутствии реактива Циммермана-Рейнхардта стандартным раствором перманганата до слабо-розового окрашивания.

Расчет

1. Количество железа в пробе g_{Fe}

$$g_{Fe} = E_{Fe} N_{п.к.} V_{п.к.} / 1000, г$$

2. Содержание (%%) во взятой навеске составляет

$$g_{Fe} (\%) = (g_{Fe} \cdot 100) / a,$$

Здесь E_{Fe} - эквивалентная масса, г/моль; $N_{п.к.}$ и $V_{п.к.}$ - нормальность титранта (моль/л) и средний объем титранта (перманганата калия) в точке эквивалентности, мл; a - взятая навеска пробы с железом (г).

II.4.6.5. Определение азотистой кислоты и нитритов

Определение азотистой кислоты и нитритов основано на взаимодействии их с перманганатом калия в кислом рас-

творе. При этом нитриты количественно окисляются до нитратов:



Азотистая кислота неустойчива, летуча, легко окисляется кислородом воздуха. При медленном титровании перманганатом калия подкисленного раствора нитрита получают пониженные результаты, поэтому метод прямого титрования перманганатом нитритов не применяется.

Известно два способа определения нитритов.

1 способ. Титрование определенного объема подкисленного раствора перманганата калия анализируемым раствором нитрита до обесцвечивания раствора (**метод Лунге**). Метод не очень точен, потому что нитриты реагируют с перманганатом не мгновенно и возможна частичная потеря азотистой кислоты вследствие ее разложения и улетучивания окислов азота. Под конец титрования обесцвечивание идет очень медленно. Метод применяется редко.

Для титрования переносят пипеткой в коническую колбу 25 мл 0.1 н. раствора перманганата калия, добавляют 25 мл разбавленной серной кислоты и 250 мл воды, смесь нагревают до 40-50°C и медленно титруют из бюретки заранее приготовленным приблизительно 0.1 н. раствором нитрита до очень слабо-фиолетовой окраски. Точность титрования 0.5-1.0%.

2 способ. Окисление нитрита проводят избытком перманганата, затем определяют количество непрореагировавшего перманганата (**метод обратного титрования**).

Для титрования рассчитанную навеску нитрита или соответствующий объем его раствора помещают в мерную колбу емкостью 250 мл, приливают дистиллированной воды, смесь перемешивают и доводят объем раствора до метки. Затем 50 мл стандартного 0.1 н. раствора перманганата переносят в коническую колбу или склянку с притертой пробкой, прибавляют 5 мл разбавленной серной кисло-

ты и 25 мл приготовленного раствора нитрита. Закрывают колбу пробкой, оставляют стоять на 10-15 мин, потом перемешивают. К окрашенному перманганатом раствору приливают избыток раствора оксалата аммония определенной нормальности, смесь нагревают до 70-80°C и обесцвеченный раствор, в котором содержится непрореагировавший остаток оксалата аммония, оттитровывают перманганатом калия. На обратное титрование должно пойти около 15-20 мл стандартного раствора перманганата калия ($N_{п.к.} = 0.1$ н.). Рекомендуется провести "холостой" опыт, чтобы установить соотношение объемов оксалата аммония и перманганата калия.

Расчеты

Количество нитрита в анализируемой пробе ($g_{нитр}$, г) равно:

$$g_{нитр} = \{ [N_{п.к.} (V_1 + V_2) - N_{о.а.} V_{о.а.}] \mathcal{E}_{нитр} / 1000 \} (250/25),$$

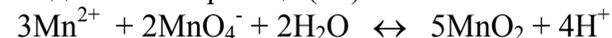
где $\mathcal{E}_{нитр}$ - эквивалентная масса нитрита, г/моль; $N_{п.к.}$ и $N_{о.а.}$ - нормальности растворов перманганата калия и оксалата аммония, моль/л; V_1 - объем раствора перманганата калия ($V_1 = 50$ мл), взятого для взаимодействия с нитритом; V_2 - объем раствора перманганата калия, израсходованного на оттитровывание избытка оксалата аммония (объем 0.1 н. $KMnO_4$ в точке эквивалентности), мл; $V_{о.а.}$ - объем раствора оксалата аммония с нормальностью $N_{о.а.}$; 250 - объем приготовленного раствора нитрита, мл; 25 - объем раствора нитрита, взятого для взаимодействия с избытком раствора перманганата калия.

II.4.6.6. Определение содержания марганца (II) в рудах

Содержание марганца (II) может быть определено сначала окислением его в марганец (VII) периодатом или висмутатом, а затем восстановлением образовавшегося перманганата избытком восстановителя ($H_2C_2O_4$, солью

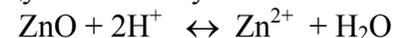
Мора и т.п.). Избыток восстановителя обратно оттитровывают стандартным раствором перманганата.

Более простым способом является метод прямого титрования соединений марганца (II) стандартным раствором перманганата калия. При этом ионы марганца (II) окисляются в соединения марганца (IV):



В процессе титрования выпадает бурый осадок двуокиси марганца и образуется свободная кислота.

Для полноты протекания реакции необходима нейтрализация ионов водорода. Прибавление сильной щелочи недопустимо, так как она может вызвать осаждение гидроокиси марганца и способствовать частичному окислению ее кислородом воздуха. Для поддержания нужной кислотности среды (pH = 5-6) прибавляют окись цинка, которая связывает образующуюся кислоту:



В процессе титрования наряду с MnO_2 образуется H_2MnO_3 , $Mn(HMnO_3)_2$ и $MnMnO_3$ и окисление ионов марганца (II) замедляется. При прибавлении окиси цинка выпадает осадок $ZnMnO_3$:



Поэтому окисление ионов марганца (II) идет беспрепятственно. Если в растворе присутствуют ионы железа (III) или хрома, то они осаждаются в присутствии окиси цинка в виде гидроокисей. При недостатке окиси цинка образуется свободная кислота, окисление прекращается и раствор принимает фиолетовую окраску до достижения точки эквивалентности.

Методика определения

Рассчитанную для приготовления 250 мл раствора навеску руды помещают в стакан, обливают 15-20 мл концентрированной хлористоводородной кислоты, добавляют 2-3 г хлората калия, закрывают стакан часовым стеклом и

нагревают под тягой до полного разложения руды и окончания выделения хлора. Раствор количественно переносят в мерную колбу, не отфильтровывая белого осадка кремневой кислоты, объем раствора доводят до метки и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой аликвотные части раствора в конические колбы емкостью 400-500 мл, нейтрализуют их карбонатом натрия до слабокислой реакции и прибавляют взмученную в воде окись цинка до тех пор, пока после взбалтывания жидкости на дне не будет оставаться небольшой осадок окиси цинка. Полученную смесь разбавляют 250-300 мл горячей воды и горячий раствор титруют стандартным раствором перманганата.

При прибавлении из бюретки перманганата калия образуется осадок диоксида марганца, который затрудняет наблюдение за изменением окраски раствора. Поэтому для ускорения анализа несколько изменяют обычную технику титрования. Прибавляют перманганат не по каплям, а сразу по 1-2 мл. Смесь хорошо перемешивают и дают осадку в растворе отстояться, опуская колбу в горячую воду или держа ее на бане. Двуокись марганца быстрее коагулирует в горячем растворе. Если раствор не окрашивается, то прибавляют еще перманганата калия. Незадолго до точки эквивалентности раствор просветляется быстро, отстаивание идет хорошо и при дотитровании по каплям розовая окраска раствора становится ясно заметной. Ко второй порции сразу приливают почти все необходимое количество перманганата, дают осесть осадку и дотитровывают по каплям.

При расчетах необходимо помнить, что эквивалент KMnO_4 в проводимой реакции равен $M_{\text{п.к.}}/3$, так как Mn^{VII} переходит в Mn^{IV} . Если раствор перманганата калия, как обычно, был установлен по щавелевой кислоте то расчет навески его был сделан на основании эквивалентной массы, равной $M_{\text{п.к.}}/5$.

При восстановлении KMnO_4 до MnO_2 1 н. раствор перманганата калия должен содержать $158.038/3 = 52.6792$ г/л, а при восстановлении до Mn^{2+} $158.038/5 = 31.6075$ г/л. Следовательно, наш исходный стандартный раствор перманганата слабее требуемого раствора во столько раз, во сколько 31.608 меньше 52.679 , т.е. $31.608/52.679 = 0.6$. Поэтому истинная нормальность ранее приготовленного 0.1 н. раствора KMnO_4 равна $0.1 \cdot 0.6 = 0.06$ н.

При пользовании стандартными растворами, приготовленными путем растворения $M_{\text{п.к.}}/5$ на 1 л, во всех расчетах необходимо вводить вычислительную поправку, равную 0.6, т.е. нормальность раствора перманганата калия (рабочего, стандартного раствора) умножить на 0.6: $N_{\text{п.к.}} \cdot 0.6$.

Расчет

1. Количество марганца в пробе g_{Mn} , г

$$g_{\text{Mn}} = \mathcal{E}_{\text{Mn}} N_{\text{п.к.}} V_{\text{п.к.}} / 1000, \text{ г}$$

2. Содержание (%%) во взятой навеске составляет

$$g_{\text{Mn}} (\%) = (g_{\text{Mn}} \cdot 100) / a,$$

Здесь \mathcal{E}_{Mn} - эквивалентная масса, г/моль; $N_{\text{п.к.}}$ и $V_{\text{п.к.}}$ - нормальность титранта (моль/л) и средний объем титранта (перманганата калия) в точке эквивалентности, мл; a - взятая навеска пробы с марганцем (г).

II.4.7. Определение окислителей

II.4.7.1. Определение соединений железа (III)

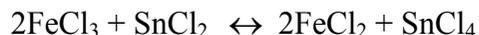
Определение соединений железа (III) перманганатометрическим методом основано на предварительном восстановлении Fe^{3+} до Fe^{2+} соответствующим восстановителем и последующем титровании железа (II) стандартным раствором перманганата.

Восстановление железа (III) до железа (II) может быть проведено цинком, алюминием, висмутом, хлоридом оло-

ва (II), жидкими амальгамами и др. Из металлов чаще всего пользуются гранулированным цинком, цинковой пылью или амальгамированным цинком. Восстановление металлическим цинком или амальгамированным цинком целесообразно проводить при отсутствии в анализируемом растворе других ионов, способных восстанавливаться (например, титана, ванадия, хрома, молибдена и др.).

а) Восстановление соединений железа (III) хлоридом олова (II)

Иногда Fe^{3+} -ионы восстанавливают хлоридом олова (II):



Избыток хлорида олова (II) окисляют прибавлением хлорида ртути (II):



Образующаяся каломель при титровании железа (II) перманганатом окисляется очень медленно и не мешает определению.

б) Восстановление соединений железа (III) металлическим цинком

При восстановлении цинком рассчитанную навеску соли железа (III) помещают в круглодонную колбу, в которую прибавляют 50 мл разбавленной (1:4) серной кислоты, затем в колбу высыпают рассчитанное (с большим избытком) количество цинковой пыли или стружек. Колбу закрывают пробкой, снабженной клапаном Бунзена и нагревают на водяной бане до полного растворения цинка. Колбу устанавливают косо во избежание разбрызгивания. После растворения цинка раствор охлаждают и количественно переносят в мерную колбу, перемешивают и титруют перманганатом, так же как титруют в предыдущем случае

(после восстановления хлоридом олова) до появления слабо-розовой окраски.

Расчет

1. Количество железа в пробе g_{Fe} , г

$$g_{\text{Fe}} = \mathcal{E}_{\text{Fe}} N_{\text{п.к.}} V_{\text{п.к.}} / 1000, \text{ г}$$

$$g_{\text{Fe}} = \mathcal{E}_{\text{Fe}} T_{\text{п.к.}} V_{\text{п.к.}} / \mathcal{E}_{\text{п.к.}} 1000, \text{ г}$$

2. Содержание (%%) во взятой навеске составляет

$$g_{\text{Fe}} (\%) = (g_{\text{Fe}} \cdot 100) / a,$$

Здесь \mathcal{E}_{Fe} - эквивалентная масса, г/моль; $N_{\text{п.к.}}$ и $V_{\text{п.к.}}$ - нормальность титранта (моль/л) и средний объем титранта (перманганата калия) в точке эквивалентности, мл; a - взятая навеска пробы с железом (г).

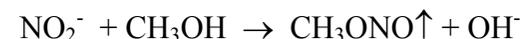
II.4.7.2. Определение нитратов

Определение нитратов основано на восстановлении их в кислой среде ионами железа (II) и последующем титровании избытка ионов Fe^{2+} стандартным раствором перманганата калия:



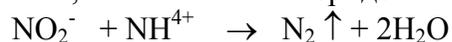
Рассчитанную навеску нитрата натрия или соответствующий объем его раствора помещают в мерную колбу, добавляют до 1/3 объема колбы дистиллированной воды, перемешивают и затем разбавляют водой до метки и снова тщательно перемешивают. Аликвотную часть полученного раствора переносят пипеткой в коническую колбу.

Если в исследуемом растворе наряду с NaNO_3 присутствует NaNO_2 , то добавляют 5 мл метилового спирта или 10 мл насыщенного раствора хлорида аммония и при непрерывном помешивании приливают по каплям из пипетки 10 мл серной кислоты (пл.1.14 г/мл). Затем содержимое колбы кипятят 3-5 мин (под тягой!). Нитриты с метиловым спиртом в кислой среде образуют летучий метиловый эфир азотистой кислоты:





При кипячении анализируемого раствора с CH_3OH образовавшийся эфир вместе с избытком метилового спирта улетучивается. Нитриты можно также разрушить, как отмечалось выше, кипячением с хлоридом аммония:



Раствор нитрата после удаления нитрита нейтрализуют карбонатом натрия (по фенолфталеину) и упаривают до объема 10-15 мл (для полного разложения нитритов и удаления следов спирта. Если в растворе нитриты отсутствуют, то обработки метиловым спиртом или хлоридом аммония не делают).

К раствору приливают 25 мл 0.2 н. раствора сульфата железа (II), 5 мл раствора молибдата натрия (катализатор, ускоряющий восстановление нитрата) и 5 мл серной кислоты (пл.1.84 г/мл). Затем в колбу вносят небольшими порциями 10 г нейтрализующей смеси (смесь: 300 г NaHCO_3 + 100 мл 10%-ной серной кислоты, высушенная при 100°C), каждый раз закрывая колбу пробкой с газоотводной трубкой. По окончании реакции приоткрывают пробку, вливают в колбу 20 мл концентрированной серной кислоты. Повышение кислотности раствора и присутствие больших количеств солей натрия сокращают время реакции.

Раствор нагревают в течение 5 мин, разбавляют водой и титруют избыток сульфата железа (II) стандартным раствором перманганата калия до появления розового окрашивания. Параллельно определяют в тех же условиях объем стандартного раствора KMnO_4 , необходимый для титрования 25 мл 0.2 н. раствора сульфата железа (II).

Расчеты

1. Количество нитратов (г) в объеме колбы, определенное методом аликвотных частей, равно:

$$g_{\text{нитр}} = \{[\text{N}_{\text{п.к.}} (V_1 - V_2)] \cdot \mathcal{E}_{\text{нитр}} / 1000\} (V_{\text{колбы}} / V_{\text{пип}}),$$

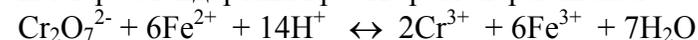
2. Содержание нитратов (%%) в анализируемой пробе (если взята навеска) равно:

$$g_{\text{нитр}} (\%) = g_{\text{нитр}} \cdot 100 / a_{\text{нитр}},$$

где V_1 и V_2 - соответственно объемы раствора перманганата калия с нормальностью $\text{N}_{\text{п.к.}}$, израсходованного на титрование "холостой" пробы [т.е. 25 мл 0.2 н. раствора сульфата железа (II)] и на титрование избытка 0.2 н. раствора сульфата железа (II) после обработки раствора нитрата, мл; $\mathcal{E}_{\text{нитр}}$ - эквивалентная масса нитрата, г/моль; $V_{\text{колбы}}$ и $V_{\text{пип}}$ - соответственно объем колбы с раствором нитрата и объем пипетки с этим же раствором, мл; $a_{\text{нитр}}$ - навеска нитрата (г), растворенного в мерной колбе.

II.4.7. 3. Определение дихроматов

Определение дихроматов перманганатометрическим методом основано на восстановлении их солью Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и последующем титровании избытка соли Мора стандартным раствором перманганата:



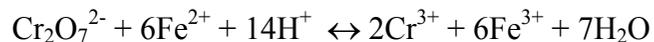
Навеску соли Мора рассчитывают для приготовления 0.1 н. раствора. Для этого около 10 г соли, взятой на технических весах, растворяют в 250 мл воды, содержащей 10-12 мл концентрированной или 100-120 мл 2 н. серной кислоты. Раствор соли Мора неустойчив, поэтому его "холостое" титрование проводят в один день с определением дихромата калия. Концентрация соли Мора должна быть примерно в два раза больше, чем концентрация раствора перманганата, нормальность которого составляет обычно ~0.05 н.

Если раствор готовят из навески, то навеску дихромата калия рассчитывают для приготовления 250 мл приблизительно 0.05 н. его раствора. Обычно контрольную задачу с неизвестным содержанием дихромата калия получают в лаборатории в мерной колбе. Анализируемый раствор дово-

дят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

а) **"Холостое" титрование.** В титровальную колбу пипеткой переносят 25 мл ($V_{\text{пип.С.М.}}$) раствора соли Мора, прибавляют 15-20 мл 2 н. серной кислоты (можно вместо серной кислоты прилить 5 мл концентрированной фосфорной кислоты) и титруют перманганатом калия, нормальность которого $N_{\text{п.к.}}$, до слабо-розовой окраски ($V'_{\text{п.к.}}$ мл). Титрование повторяют два раза.

б) **Ход анализа.** В коническую титровальную колбу переносят 25 мл исходного контрольного раствора дихромата калия, прибавляют 15-20 мл 2 н. серной кислоты (можно вместо серной кислоты прилить 5 мл концентрированной фосфорной кислоты) и приливают 25 мл раствора соли Мора (тот же объем, что и при "холостом" титровании). При этом наблюдается изменение оранжевой окраски раствора дихромата в изумрудно-зеленую. Протекает реакция:



в результате которой весь дихромат вступает во взаимодействие с солью Мора, а избыток непрореагировавшего с дихроматом калия соли Мора оттитровывается раствором перманганата калия



до изменения окраски в красно-фиолетовую или сине-фиолетовую в зависимости от содержания восстановленного хрома (III), зеленая окраска которого несколько маскирует розовую окраску перманганата.

Объем KMnO_4 в конечной точке (в точке эквивалентности) равен $V''_{\text{п.к.}}$ (мл).

Расчеты

Содержание дихромата в анализируемом растворе (в объеме колбы $V_{\text{колбы}}$) равно:

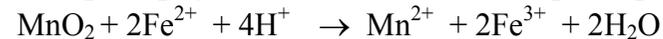
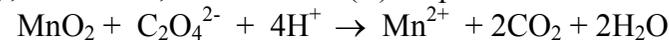
$$g_{\text{дихр}} = \{ [N_{\text{п.к.}} (V'_{\text{п.к.}} - V''_{\text{п.к.}})] \cdot \mathcal{E}_{\text{дихр}} / 1000 \} (V_{\text{колбы}} / V_{\text{пип}}),$$

где: $N_{\text{п.к.}}$ - нормальность раствора перманганата калия; $V'_{\text{п.к.}}$ - объем титранта KMnO_4 , израсходованного на "холостое" титрование, т.е. на титрование 25 мл раствора соли Мора, мл; $V''_{\text{п.к.}}$ - объем титранта KMnO_4 , израсходованного на титрование избытка соли Мора (после обработки 25 мл раствора дихромата калия) - объем в точке эквивалентности, мл; $\mathcal{E}_{\text{дихр}}$ - эквивалентная масса дихромата калия, равная $M_{\text{дихр}} / 6 = 49.01$; $V_{\text{колбы}}$ - объем колбы, мл; $V_{\text{пип}}$ - объем пипетки с раствором дихромата калия для обратного титрования, мл.

II.4.7.4. Определение содержания MnO_2 в пиролюзите

Определение диоксида марганца в пиролюзите представляет собой пример обратного титрования, основанного на восстановлении двуокиси марганца стандартным (титрованным) раствором восстановителя, отмеренное количество которого предварительно было прилито к навеске исходного пиролюзита, и последующем оттитровывании избытка восстановителя стандартным раствором перманганата калия.

В качестве восстановителя применяют щавелевую кислоту, оксалаты, соли железа (II) и др.:



Методика определения

Сначала тщательно измельчают в агатовой ступке образец пиролюзита. При анализе природных веществ типа пиролюзита можно получить близкие результаты нескольких определений лишь в том случае, когда точно взята средняя проба анализируемого продукта. Поэтому нужно обратить внимание на тщательную подготовку пробы, добиваясь получения более или менее однородной массы после измельчения и перемешивания образца пиролюзита.

а) "*Холостое*" титрование. В коническую колбу наливают 50 мл 0.05 н. раствора оксалата аммония или щавелевой кислоты, 10 мл 20% - ной серной кислоты, содержимое колбы нагревают до 70-80°C и титруют стандартным раствором перманганата калия до слабо-розовой окраски. При параллельных (2-3 раза) титрованиях получен средний объем KMnO_4 , равный $V'_{\text{п.к.}}$ мл.

б) *Определение пиролюзита*. На аналитических весах взвешивают несколько рассчитанных навесок измельченного пиролюзита. Каждая навеска должна содержать такое количество пиролюзита, чтобы на восстановление MnO_2 расходовалось около 25 мл 0.05н. раствора восстановителя ($E_{\text{пиролюзита}} \cdot 25/1000 \cdot 20$ з). Рассчитанные навески помещают в конические колбы. Затем прибавляют избыток 0.05 н. раствора оксалата аммония или щавелевой кислоты (50 мл), 10 мл 20%-ной серной кислоты и смесь нагревают на водяной бане до 80°C. (Отметим, что вместо серной кислоты можно применять 60%-ную хлорную кислоту. При этом не образуются сульфаты Ba^{2+} и Pb^{2+} , обычно присутствующие в виде примесей и которые в случае применения серной кислоты выпадают в осадок и мешают определению).

Соотношение между содержанием MnO_2 и применяемым восстановителем должно быть таково, чтобы после окончания реакции в конической колбе остался избыток восстановителя, для окисления которого потребуется около 10-15 мл 0.05 н. раствора перманганата калия. По окончании восстановления MnO_2 содержимое колбы разбавляют водой и избыток восстановителя (например, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ионы) оттитровывают стандартным раствором перманганата калия:



Объем стандартного раствора KMnO_4 при обратном титровании равен $V''_{\text{п.к.}}$ мл.

Расчеты

1. Количество пиролюзита ($g_{\text{пиролюзит}}$) в пробе (з):

$$g_{\text{пиролюзит}} = [N_{\text{п.к.}} (V'_{\text{п.к.}} - V''_{\text{п.к.}})] E_{\text{пиролюзит}} / 1000$$

2. Содержание пиролюзита ($g_{\text{пиролюзит}}$) в пробе (%):

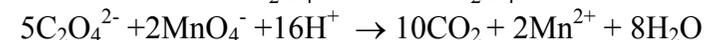
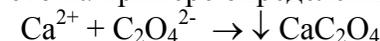
$$g_{\text{пиролюзит}} (\%) = g_{\text{пиролюзит}} \cdot 100 / a_{\text{пиролюзит}}$$

где: $N_{\text{п.к.}}$ - нормальность раствора перманганата калия; $V'_{\text{п.к.}}$ - объем титранта KMnO_4 , израсходованного на "холостое" титрование, т.е. на титрование 50 мл раствора оксалата аммония или щавелевой кислоты, мл; $V''_{\text{п.к.}}$ - объем титранта KMnO_4 , израсходованного на титрование избытка оксалата аммония или щавелевой кислоты (после обработки пробы пиролюзита) - объем в точке эквивалентности, мл; $E_{\text{пиролюзит}}$ - эквивалентная масса пиролюзита, равная $M_{\text{пиролюзит}}/2 = 43.5$; $a_{\text{пиролюзит}}$ - навеска пробы пиролюзита, з.

П.4.7.5. Определение ионов кальция

Определение катионов, осаждаемых в виде оксалатов, основано на взаимодействии этих катионов с $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и последующем титровании оксалат-ионов либо связанных с определяемым катионом, либо не прореагировавших с ним.

Покажем это на примере определения Ca^{2+} ионов:



1-ый способ. Содержание кальция может быть установлено путем определения оксалат-ионов, связанных с кальцием (прямое титрование). В этом случае ионы кальция осаждают оксалатом аммония или щавелевой кислотой, осадок отфильтровывают, промывают, растворяют в серной кислоте и титруют оксалат-ионы перманганатом. Количество перманганата эквивалентно количеству кальция в осадке.

2-ой способ. Ионы кальция осаждают определенным количеством стандартного раствора оксалата аммония, взятого в избытке. Избыток оксалат-ионов определяют титрованием перманганатом (обратное титрование).

По разности объемов взятого и оставшегося оксалата аммония находят эквивалентное количество кальция.

Определение перманганатометрическим методом солей кальция, не являющихся ни окислителями, ни восстановителями, может служить примером проведения путем титрования заместителя.

Осаждение оксалата кальция

Осаждение ионов кальция в виде оксалата кальция может быть проведено из нейтральных, аммиачных или кислых растворов. В первых двух случаях наряду с образованием осадка CaC_2O_4 наблюдается значительное соосаждение посторонних веществ. При осаждении ионов кальция в кислом растворе осадок получается более чистым. При добавлении оксалата аммония к кислому раствору соли кальция в зависимости от степени кислотности выпадает только часть оксалата кальция или осадок может совсем не выпасть. Вследствие малого перенасыщения раствора в отношении оксалата кальция осадок получается крупнозернистым. При последующем медленном добавлении раствора аммиака к горячему раствору оксалат кальция выпадает полностью. При этом также получают относительно крупные кристаллы CaC_2O_4 . Такой осадок хорошо осаждается, отделяется фильтрованием и промывается. Поэтому обычно осаждение кальция проводят в солянокислой среде ($\text{pH} = 3.5-4.5$) и затем раствор нейтрализуют аммиаком.

Определение оксалат-ионов в осадке

оксалата кальция методом отдельных навесок

Рассчитывают навеску соли кальция (например, CaCO_3), соответствующую 25 мл 0.1 н. раствора оксалата аммония ($\text{Э}_{\text{к.к.}} \cdot 25 / 1000 \cdot 10$) г.

Рассчитанную навеску исходного вещества помещают в химический стакан и растворяют в 2 н. растворе хлористоводородной кислоты. Во избежание потерь в результате разбрызгивания во время растворения навески стакан накрывают часовым стеклом. После растворения исходного вещества стенки стакана и часовое стекло обмывают дистиллированной водой из промывалки. Затем к кислому раствору приливают 50 мл 0.1 н. раствора щавелевой кислоты или оксалата аммония, смесь нагревают до $70-80^\circ\text{C}$ и медленно прибавляют по каплям разбавленный (1:1) раствор аммиака (при сильном перемешивании) до появления запаха аммиака. При этом по мере нейтрализации раствора выпадает осадок оксалата кальция. Для полного выделения и созревания осадка оксалата кальция необходимо дать осадку отстояться в течение 30 мин. После этого его быстро отфильтровывают через плотный фильтр и промывают на фильтре холодной дистиллированной водой для удаления Cl^- и избытка оксалата аммония (проба с раствором $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$). Для промывания осадка следует пользоваться возможно меньшим количеством воды, которую необходимо прибавлять малыми порциями после того, как предыдущая порция воды пройдет через фильтр. Общий объем промывных вод не должен превышать 100 мл.

Промытый осадок смывают горячей водой в стакан, в котором велось осаждение, приливают 10 мл разбавленной (1:4) серной кислоты, промывают фильтр разбавленной серной кислотой, подогревают раствор до 80°C и титруют перманганатом калия до появления розовой окраски. Для получения точных результатов анализа необходимо взять

3-4 навески соли и найти среднее значение из полученных сходящихся данных.

Вместо отдельных маленьких навесок можно взять большую навеску, рассчитанную для получения 250 мл 0.1н. раствора, которую растворяют в хлористоводородной кислоте (как было описано выше), переносят раствор в мерную колбу и доводят объем водой до метки. Отбирают из мерной колбы в титровальную колбу пипеткой аликвотную часть анализируемого раствора и выполняют весь анализ, как было описано при проведении анализа методом отдельных навесок.

Расчеты

1. Метод отдельных навесок:

а) содержание ионов кальция $g_{Ca^{2+}}$:

$$g_{Ca^{2+}} = \mathcal{E}_{Ca^{2+}} \cdot N_{п.к.} \cdot V_{п.к.} / 1000, \text{ г}$$

$$g_{Ca^{2+}} = \mathcal{E}_{Ca^{2+}} \cdot T_{п.к.} \cdot V_{п.к.} / \mathcal{E}_{п.к.} \cdot 1000, \text{ г}$$

б) содержание ионов кальция $g_{Ca^{2+}}$ (при растворении большой навески в мерной колбе):

$$g_{Ca^{2+}} = [\mathcal{E}_{Ca^{2+}} N_{п.к.} V_{п.к.} / 1000] V_{колбы} / V_{пип.}, \text{ г}$$

в) содержание (%%) во взятой навеске составляет

$$g_{Ca^{2+}} (\%) = (g_{Ca^{2+}} \cdot 100) / a,$$

Здесь $\mathcal{E}_{Ca^{2+}}$ - эквивалентная масса, г/моль; $N_{п.к.}$ и $V_{п.к.}$ - нормальность титранта (моль/л) и средний объем титранта (перманганата калия) в точке эквивалентности, мл; a - взятая навеска пробы с ионами кальция, г.

Определение избытка оксалат-ионов в растворе (обратное титрование) методом пипетирования

Рассчитанную навеску соли кальция для приготовления 250 мл 1н. раствора растворяют в разбавленной азотной кислоте, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл и доводят объем водой до метки. Для анализа отбирают в стакан аликвотную часть полученного раствора.

Рассчитывают навеску оксалата аммония для получения 250 мл 0.2н. раствора. Растворяют навеску $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ в воде, раствор нагревают и приливают к предварительно нагретой аликвотной части раствора соли кальция. Вместо сухой навески оксалата аммония можно взять соответствующее количество его раствора. Затем раствор нейтрализуют аммиаком, как было указано выше. Когда осадок полностью осядет, его отфильтровывают и тщательно промывают малыми порциями холодной воды. Раствор и промывные воды собирают в мерную колбу вместимостью 250 мл и доводят объем водой до метки. Отбирают пипеткой часть раствора, подкисляют 2н. раствором H_2SO_4 , подогревают до 70-80°C и оттитровывают перманганатом калия избыток оксалат-ионов.

Расчеты

1. Количество ионов кальция в анализируемой пробе:

$$g_{Ca^{2+}} = \mathcal{E}_{Ca^{2+}} \cdot (N_{о.а.} V_{о.а.} - N_{п.к.} V_{п.к.}) / 1000, \text{ г}$$

2. Содержание ионов кальция в анализируемой пробе (%%):

$$g_{Ca^{2+}} (\%) = g_{Ca^{2+}} \cdot 100 / a,$$

где $\mathcal{E}_{Ca^{2+}}$ - эквивалентная масса ионов кальция, г/моль; $N_{о.а.}$ - нормальность раствора оксалата аммония, моль/л ($N_{о.а.} = 0.2н.$); $V_{о.а.}$ - объем раствора оксалата аммония, взятого в избытке для осаждения ионов кальция в анализируемой пробе, мл; $V_{п.к.}$ - объем титранта ($KMnO_4$) в точке эквивалентности, мл; a - навеска соли кальция, г.

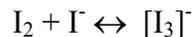
II.5. ИОДОМЕТРИЯ

II.5.1. Основы иодометрии

Основным веществом, применяемым в качестве окислителя в иодометрии, является элементарный йод [$E^0(I_2/2I^-) = +0.5345 \text{ В}$]. Йод окисляет все восстановители: SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, S^{2-} , CN^- , $HCHO$, SCN^- , N_2H_4 , AsO_3^{3-} , Cr^{3+} и др., окислительно-восстановительный потенциал систем которых меньше $E^0(I_2/2I^-)$.

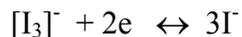
Кристаллический йод малорастворим в воде. Поэтому обычно в качестве стандартного раствора применяют его раствор в KI.

При растворении йода в растворе йодида калия образуются $[I_3]^-$ -ионы:



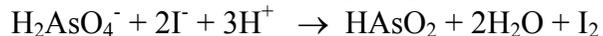
Нормальный окислительно-восстановительный потенциал системы триодид-йодид равняется $E^0(I_2/2I^-) = +0.5355 \text{ В}$, т.е. окислительно-восстановительные потенциалы систем $I_2/2I^-$ и $[I_3]^-/3I^-$ можно практически считать равными.

Принципиальную схему реакции, протекающей при иодометрических определениях, можно представить следующим образом:



Следовательно, окислительно-восстановительный потенциал этой системы не зависит от концентрации ионов водорода, если реакции протекают в кислых растворах.

Однако многие вещества, содержащие в своем составе атомы кислорода и вступающие в реакции с $[I_3]^-$, или I^- , в присутствии ионов водорода реагируют с образованием нейтральных молекул воды. Например:

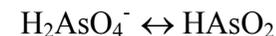


Поэтому окислительно-восстановительные потенциалы таких систем сильно зависят от $[H^+]$ раствора.

Применительно к реакции восстановления мышьяковой кислоты в мышьяковистую иодистоводородной кислотой (или йодидами в кислой среде) влияние $[H^+]$ на величину потенциала рассматриваемой системы можно выразить уравнением:

$$E(H_2AsO_4^-/HAsO_2) = E^0(H_2AsO_4^-/HAsO_2) + (0.0591/2) \lg \frac{[H_2AsO_4^-][H^+]}{[HAsO_2]}$$

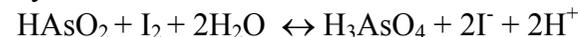
В кислых растворах вследствие того, что окислительно-восстановительный потенциал системы



сильно возрастает по сравнению с $E([I_3]^-/3I^-)$, мышьяковая кислота окисляет I^- до элементарного йода, образующего с избытком I^- триодид-ионы. По мере уменьшения $[H^+]$ уже в слабокислых и нейтральных и, в особенности в щелочных растворах

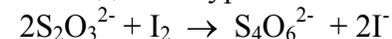
$$E(AsO_4^{3-}/AsO_2^-) < E([I_3]^-/3I^-)$$

и поэтому I_3^- окисляет $HAsO_2$ в H_3AsO_4 :

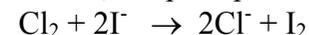


Следовательно, приведенные выше уравнения представляют собой систему динамического равновесия, сильно зависящего от pH раствора.

Основным веществом, применяемым в качестве восстановителя, в иодометрии является тиосульфат натрия, который реагирует с йодом по уравнению:



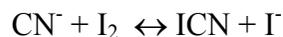
Тиосульфат применяют для титрования избытка йода, добавляемого в процессе титрования некоторых восстановителей, или йода, образующегося при взаимодействии йодидов с окислителями, например:



II.5.2. Методы иодометрического титрования

II.5.2.1. Метод прямого титрования

Вещества, легко окисляемые элементарным иодом [т.е. такие вещества, окислительно-восстановительные потенциалы которых меньше $E^0([I_3]^-/3I^-)$], титруют непосредственно стандартными растворами иода в иодиде калия, т.е. растворами $K[I_3]$. Такие методы определения называют методами *прямого иодометрического титрования*. Этим путем легко определяют сульфиды, сульфиты, тиосульфаты и другие сильные восстановители. Например, в слабощелочных растворах иод количественно окисляет цианиды согласно уравнению:



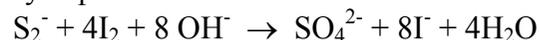
Аналогичным образом цианиды реагируют с бромом:



II.5.2.2. Метод обратного титрования

Вещества, которые труднее окисляются элементарным иодом (т.е. такие вещества, окислительно-восстановительные потенциалы которых приближаются по своему значению к $E^0([I_3]^-/3I^-)$), обрабатывают избытком раствора $K[I_3]$ и затем, спустя некоторое время, достаточное для окисления определяемого вещества, оттитровывают избыток $K[I_3]$ стандартным раствором тиосульфата натрия. Такие методы определения называют методами *обратного иодометрического титрования*. Этим методом определяют менее сильные восстановители, чем сульфиды и тиосульфаты.

В щелочных растворах сульфиды частично окисляются иодом в сульфаты:



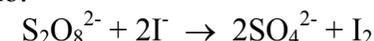
Для устранения этой побочной реакции исследуемый раствор сульфида вводят в кислый раствор иода, взятый в избытке, а затем оттитровывают избыток иода стандартным раствором тиосульфата натрия.

При прямом титровании кислого раствора сульфида происходит потеря сероводорода вследствие его улетучивания и результаты определения получаются неточными. Применение метода обратного титрования дает возможность получать более точные результаты анализа.

II.5.2.3. Косвенные методы

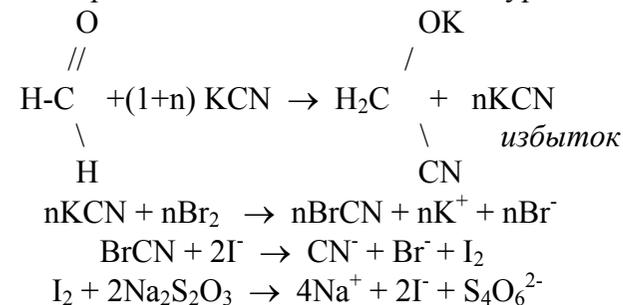
Вещества, которые относятся к группе окислителей [такие вещества, окислительно-восстановительные потенциалы которых больше $E^0([I_3]^-/3I^-)$], обрабатывают иодидами калия или натрия, а затем оттитровывают выделившийся при этом в эквивалентном количестве элементарный иод стандартным раствором тиосульфата натрия. Такие методы определения называют *методами косвенного иодометрического определения*. Данным методом определяют перманганаты, хроматы, дихроматы, иодаты, элементарные хлор и бром, ионы меди, двуокиси свинца и марганца, ионы Fe^{3+} и другие окислители.

Например, в кислых растворах персульфаты количественно реагируют в присутствии избытка иодида калия согласно уравнению:



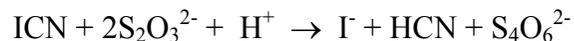
Выделившийся иод оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия.

На этом же принципе основано определение в нейтральных или слабощелочных растворах формальдегида, что можно представить в виде нескольких уравнений:



II.5.2.4. Титрование заместителя

Известны методы иодометрического определения иодидов, бромидов, хлоридов и других восстановителей, основанные на окислении их соответствующими окислителями до IO_3^- , BrO_3^- , ICN , BrCN и т.п., которые затем (после удаления избытка окислителя и соответствующей обработки) титруют стандартным раствором тиосульфата натрия, например:



Такие методы определения называют методами *иодометрического титрования заместителя*. Они также относятся к косвенным методам.

II.5.2.5. Иодометрическое определение кислот

Иодиды с иодатами реагируют в присутствии кислот согласно следующему уравнению:



Используя эту реакцию, кислоты можно определять иодометрическим методом. Такой метод определения называют методом *иодометрического определения кислот*.

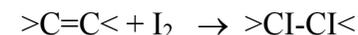
II.5.2.6. Вещества, определяемые иодометрическим методом

Наряду с перманганатометрией иодометрический метод титрования также является одним из наиболее широко применяемых ред-окс-методов. Окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{E}^0(\text{I}_2/2\text{I}^-)$ меньше потенциала $\text{E}^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$, однако, возможности иодометрического метода достаточно велики. Поскольку иод реагирует не только как окислитель, способный окислять многие неорганические и органические вещества, но и проявляет наряду с этим и другие свойства, используемые в объемном анализе. Титрование иодом основано на следующих реакциях.

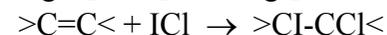
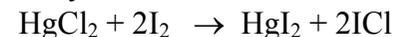
Реакция окисления-восстановления. Элементарный иод или его растворы в KI или в органических растворителях способны окислять: Cr^{3+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , сульфиды, сульфиты, тиосульфаты, цианиды, роданиды, гидразин, гидроксилламин, фосфористый водород, фосфористую кислоту, полифенолы, аскорбиновую кислоту, меркаптаны, мочевую кислоту и др.

Используя восстановительные свойства иодистоводородной кислоты или иодидов, возможно определять иодометрическим методом большое число сильных окислителей, при взаимодействии с которыми иодиды, окисляясь, образуют элементарный иод, титруемый затем тиосульфатом. К таким окислителям относятся: нитриты, гипогалогениты, селениты, перманганаты, дихроматы, иодаты, броматы, перекиси, Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Pb^{4+} , V^{5+} и многие другие.

Реакции присоединения. Эти реакции широко применяются в аналитической химии органических соединений для количественного определения двойных связей в ненасыщенных соединениях:



Одним из таких способов определения ненасыщенности органических соединений является метод Гюбля, основанный на способности спиртового раствора иода в присутствии хлорида окисной ртути давать продукты присоединения по месту двойной связи:

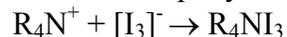


Степень ненасыщенности определяется иодным числом, т.е. количеством галогена (в процентах), перечисленном на иод, которое присоединяется анализируемым продуктом, растворенным в индифферентном растворителе (например, в хлороформе). Иодное число является одним из

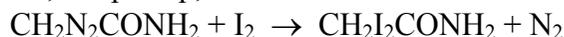
важнейших критериев ненасыщенности органических соединений.

Реакции замещения. Иод способен замещать атомы водорода в ароматических и гетероциклических кольцах органических соединений, например, в ряде фенолов, дифенолов и ароматических диаминов.

Реакции образования периодидов. Многие органические основания и красители способны реагировать с водными растворами иодида калия, содержащего иод, с образованием нерастворимых в воде продуктов. Например,



Другие реакции. В анализе широко используются реакции иода, например, с диазосоединениями:



II.5.3. Преимущества и недостатки иодометрического метода

II.5.3.1. Преимущества

Иодометрические определения отличаются большим разнообразием и этим объясняется широкое применение метода в практике заводских, научно-исследовательских и вузовских лабораторий.

1. Иодометрический метод применим для определения многих соединений, не реагирующих непосредственно с иодом или иодидами. В качестве примера приведем очень важный метод иодометрического определения воды по Фишеру и иодометрическое определение кислот.

2. Иодометрический метод отличается большой точностью, превосходящей точность других окислительно-восстановительных методов.

3. Растворы иода окрашены и поэтому иодометрическое титрование можно осуществлять не прибегая к использованию индикаторов, так как о конечной точке титро-

вания можно судить по исчезновению или появлению окраски иода. Желтая окраска комплексных ионов $[I_3]^-$ наблюдается при очень малой их концентрации, составляющей $5 \cdot 10^{-5}$ н., при условии отсутствия в растворе других окрашенных продуктов.

4. Иод хорошо растворим в органических растворителях, поэтому широко применяют не только водные, но и неводные растворы иода для всевозможных иодометрических определений.

II.5.3.2. Недостатки

Главнейшие ошибки в иодометрии возникают по ряду причин.

1. **Потери иода вследствие его летучести.** Титрование следует проводить в условиях, исключающих потери иода в результате его улетучивания, на холоду и по возможности быстро. Умеренный избыток KI уменьшает эти ошибки титрования. В тех случаях, когда титруемый раствор должен постоять некоторое время для завершения реакции, титрование следует проводить в колбе, снабженной притертой пробкой. Но ни в коем случае не разрешается проводить титрование в химическом стакане.

2. **Окисление I-ионов кислородом воздуха:**



Окислению I⁻ способствует уменьшение pH раствора и действие солнечного света. Поэтому иодометрическое титрование следует проводить при умеренной кислотности раствора. При хранении стандартных (титрованных) растворов иода надо защищать их от действия прямого солнечного света и хранить их в темных склянках или в закрытых шкафах.

Следует иметь в виду, что некоторые вещества индуцируют окисление I⁻ кислородом воздуха. Поэтому иодометрическое титрование необходимо проводить в отсутствие таких веществ (Cu^{2+} , NO_3^- , NO и др.). В тех случаях,

когда приходится вести определение в присутствии указанных веществ, титрование следует заканчивать по возможности быстро.

3. **Наличие свободных ионов гидроксида.** Гидроксид-ионы вызывают реакцию диспропорционирования иода. Поэтому иодометрическое титрование нельзя проводить в щелочной среде.

4. **Недостаточность времени для завершения реакции окисления иодидов окислителями или восстановления иода восстановителями.** Там, где это требуется по условиям титрования (определение AsO_3^{3-} , Cu^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и др.), необходимо давать достаточное время для достижения полноты желаемой реакции окисления-восстановления.

5. **Адсорбция элементарного иода.** Поверхностно-активные вещества и некоторые осадки, получающиеся в процессе иодометрического титрования, обладают способностью удерживать иод. Поэтому к концу титрования следует тщательно взбалтывать титруемый раствор, содержащий осадок, или вводить органический растворитель для экстракции адсорбированного осадком иода.

6. **Изменение титров стандартных растворов иода и тиосульфата в процессе их хранения и использования.** Во избежание этих ошибок необходимо периодически проверять титр тиосульфата по бихромату, а иода по тиосульфату.

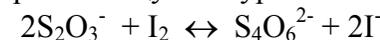
7. **Нарушение методики определения в отношении концентраций применяемых растворов, порядка приливания растворов и других условий протекания реакций.** Для получения точных и хорошо воспроизводимых результатов необходимо строго придерживаться рекомендуемых методик определения.

II.5.4. Приготовление стандартного раствора тиосульфата и установка его титра

Приготовление стандартного раствора тиосульфата натрия

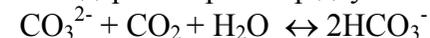
Для приготовления требуемого объема (обычно 1 л) стандартного раствора (0.1н. или 0.05н.) необходимую навеску тиосульфата растворяют в воде и доводят объем раствора до 1л. Эквивалентная масса тиосульфата не является постоянной величиной и зависит от реакции, в которую он вступает.

В методе иодометрии используют реакцию тиосульфата с иодом, протекающую по уравнению:



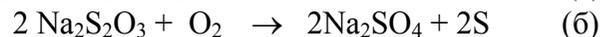
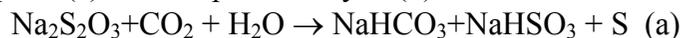
Из уравнения этой реакции видно, что тиосульфат реагирует с иодом в отношении два $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -иона на два атома I, т.е. 2 моля тиосульфата, окисляясь иодом, отдают 2 электрона, поэтому эквивалентная масса равна молекулярной массе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($M = 248.19$).

Кристаллический $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ легко теряет кристаллизационную воду, поэтому его стандартный раствор по точной навеске приготовить очень трудно. Для приготовления приблизительно 0.1н. раствора тиосульфата натрия взвешивают на технических весах около 25г этого соединения ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и растворяют в 1 л свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной воды. Воду кипятят для удаления CO_2 , чтобы предотвратить последующее изменение титра раствора тиосульфата, разлагаемого угольной кислотой. К приготовленному раствору тиосульфата прибавляют около 0.1 г карбоната натрия, связывающего попадающую в стандартный раствор двуокись углерода:



Стандартный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ для защиты от двуокиси углерода рекомендуется хранить в темной бутылке с

пробкой, снабженной хлоркальциевой трубкой с натронной известью ($2\text{CaO} + \text{NaOH}$). Перед установкой титра раствор должен постоять не менее 1-2 дней. Титр раствора тиосульфата при стоянии может изменяться под влиянием двуокиси углерода (а) и кислорода воздуха (б):



Под влиянием CO_2 нормальность раствора тиосульфата увеличивается, ибо образующиеся ионы гидросульфита (бисульфита) реагируют с иодом согласно следующему уравнению:



Под влиянием кислорода уменьшается нормальность раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и результаты титрования получаются неправильными.

При правильном приготовлении и нормальном хранении титр раствора тиосульфата не изменяется в течение 2-3 месяцев.

II.5.4.1. Индикатор в иодометрии (крахмал)

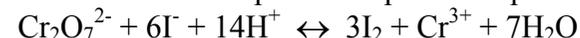
Титрование иодом можно проводить без какого-либо индикатора в растворах, концентрация которых выше 0.2н. Конечную точку титрования определяют по появлению или исчезновению желтой окраски. Но обычно при титровании иодом применяют специфический индикатор - раствор крахмала. Амилоза, входящая в состав крахмала, образует с иодом адсорбционное соединение синего цвета.

На каждые 100 мл титруемого раствора прибавляют по 5 мл раствора крахмала. При титровании иода тиосульфатом крахмал надо приливать перед концом титрования, когда желтая окраска иода начинает ослабевать, иначе большое количество иода будет адсорбировано крахмалом и реакция иода с тиосульфатом замедлится. Чувствительность иодо-крахмальной реакции с повышением температуры понижается.

II.5.4.2. Установка титра стандартного раствора тиосульфата

На практике в качестве установочного вещества для установки титра раствора тиосульфата обычно применяют дихромат калия, который вполне отвечает требованиям, предъявляемым к установочным веществам: дихромат калия легко получить в химически чистом виде перекристаллизацией его из водного раствора, он не содержит кристаллизационной воды, растворы его очень устойчивы. Дихромат калия - сильный окислитель, его стандартный окислительно-восстановительный потенциал составляет $E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) = 1.36 \text{ В}$.

Прямое титрование тиосульфата дихроматом не применяют вследствие того, что реакция протекает неоднозначно и не может быть выражена одним определенным уравнением. При установке титра раствора тиосульфата натрия по дихромату калия применяют метод замещения. К определенному количеству дихромата прибавляют избыток иодида калия и кислоты. При этом протекает реакция:



Указанная реакция в кислой среде проходит количественно. Выделяющийся иод оттитровывают раствором тиосульфата, титр которого устанавливают. Так как титр стандартного раствора тиосульфата изменяется со временем, то его периодически следует проверять по дихромату калия. Помимо дихромата для установки титра тиосульфата в качестве установочных веществ применяют также иод, иодат калия KIO_3 , диiodат калия $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$, бромат калия KBrO_3 , гексацианоферрат (III) калия, персульфат калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и стандартный раствор перманганата, установленный по какому-нибудь восстановителю.

II.5.4.3. Установка титра раствора тиосульфата по дихромату методом пипетирования

Удобнее устанавливать характеристики раствора тиосульфата натрия по дихромату калия методом пипетирования. Раствор дихромата калия готовят примерно 0.1н. или 0.05н. В более разбавленных растворах реакция протекает очень медленно. Навеску рассчитывают для приготовления 250 мл 0.1н. раствора дихромата калия. Реакция протекает в присутствии иодида калия, который необходим и для окисления-восстановления и для растворения выделяющегося иода. Для полноты протекания реакции его берут обычно около 2-3 г.

Для увеличения скорости реакции необходим избыток кислоты. Опытным путем найдено, что желательно брать около 20 мл 4н. раствора кислоты на 100 мл общего раствора. При меньшем количестве, например при 20 мл 2н. серной кислоты, реакция идет медленно и раствор должен постоять 5-10 мин для завершения реакции. Слишком большое количество кислоты нежелательно, так как увеличивается возможность окисления иодида калия кислородом воздуха.

В коническую колбу переносят пипеткой 25 мл приготовленного раствора дихромата калия, прибавляют 2 г или соответствующий объем раствора иодида калия, затем приливают 10 мл 2н. Хлороводородной или серной кислоты и хорошо перемешивают. Колбу закрывают часовым стеклом, дают постоять около 5 мин, разбавляют 200 мл воды и титруют выделившийся иод тиосульфатом натрия. Когда бурая окраска выделившегося иода перейдет в лимонно-желтую, прибавляют 1-2 мл раствора крахмала. Светло-синяя окраска раствора в точке эквивалентности переходит в светло-зеленую.

Иногда наблюдается посинение раствора после окончания титрования. Посинение через несколько минут может происходить вследствие окисления иодида калия кислородом воздуха и на результатах титрования не отража-

ется. Посинение, происходящее тотчас после окончания титрования, указывает, что выделение иода дихроматом калия не прошло до конца и разбавление было проведено слишком рано. **Такое титрование неправильно, опыт должен быть повторен.**

При расчетах титра и нормальности тиосульфата натрия надо помнить, что **взятое число эквивалентов дихромата калия выделяет из иодида калия равное количество эквивалентов элементного иода, а выделяющийся иод для своего восстановления требует точно такого же количества эквивалентов тиосульфата натрия:**

$$N_{\text{дихр}} V_{\text{дихр}} / 1000 = N_{\text{иод}} V_{\text{иод}} / 1000 = N_{\text{тиосульф}} V_{\text{тиосульф}} / 1000$$

где: $N_{\text{дихр}}$ и $V_{\text{дихр}}$ - нормальность и объем раствора дихромата калия, взятого для реакции с выделением элементного иода; $N_{\text{тиосульф}}$ - рассчитываемая нормальность тиосульфата и $V_{\text{тиосульф}}$ - объем тиосульфата в точке эквивалентности (в конечной точке титрования), мл.

II.5.4.4. Приготовление стандартного (титрованного) раствора иода и установка его титра

II.5.4.4.1. Приготовление стандартного раствора иода

Для приготовления стандартных растворов применяют свежезогащенный иод. Растворимость иода в воде очень мала: насыщенный раствор содержит около 0.03% иода. Поэтому обычно готовят растворы иода в водном растворе иодида калия.

Для приготовления 1 л приблизительно 0.1н. раствора иода в стакан вместимостью 250 мл помещают 40 г иодида калия и 25 мл воды, прибавляют 12.7 г возогнанного иода (навеску иода берут в бюксе и взвешивают на технических весах), перемешивают до полного растворения иода, раствор переливают в склянку и только тогда разбавляют водой до 1 л. Концентрация раствора иода может изменяться вследствие летучести иода, поэтому раствор необходимо

хранить в сосудах с плотно притрифованными стеклянными пробками. При концентрации иодида калия не менее 4% раствор иода устойчив.

II.5.4.4.2. Стандартизация раствора иода по тиосульфату натрия

Реакция окисления-восстановления между иодом и тиосульфатом при соблюдении определенных условий протекает строго количественно.

Окислительно-восстановительный потенциал системы ($I_2 + 2e \leftrightarrow 2I^-$) равен $E^0 = +0.5345$ В, а окислительно-восстановительный потенциал системы ($2S_2O_3^{2-} - 2e \leftrightarrow S_4O_6^{2-}$) равен $E^0 = +0.15$ В.

При титровании 0.1н. раствором иода рН должен быть не больше 7.6; при рН = 8 иодометрический метод неприемлем, так как протекает реакция диспропорционирования иода. **Нагревание недопустимо, так как иод очень летуч.**

В коническую колбу переносят пипеткой 20-25 мл стандартного раствора тиосульфата натрия, добавляют 1-2 мл раствора крахмала и титруют иодом до появления синей окраски.

Иногда помещают тиосульфат натрия в бюретку, а в коническую колбу пипеткой отбирают раствор иода. В этом случае крахмал прибавляют, когда раствор приобретает бледно-желтую окраску, и титруют до исчезновения синей окраски, появляющейся в результате прибавления крахмала.

Расчеты

а) титр раствора иода по титру тиосульфата натрия:

$$T_{\text{иод}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{иод}} T_{\text{т.н.}} V_{\text{т.н.}}}{\mathcal{E}_{\text{т.н.}} V_{\text{иод}}}, \text{ г/мл};$$

$$N_{\text{иод}} = 1000 \cdot T_{\text{иод}} / \mathcal{E}_{\text{иод}}, \text{ моль/л};$$

б) по нормальности тиосульфата натрия:

$$N_{\text{иод}} = N_{\text{т.н.}} V_{\text{т.н.}} / V_{\text{иод}}, \text{ моль/л};$$

$$T_{\text{иод}} = \mathcal{E}_{\text{иод}} N_{\text{иод}} / 1000, \text{ г/мл}.$$

Здесь $T_{\text{т.н.}}, T_{\text{иод}}$ - титр растворов тиосульфата натрия и иода, г/мл; $\mathcal{E}_{\text{т.н.}}, \mathcal{E}_{\text{иод}}$ - эквивалентные массы (молярные массы эквивалентов) тиосульфата натрия и иода, г/моль; $N_{\text{т.н.}}, N_{\text{иод}}$ - нормальности растворов тиосульфата натрия и иода, моль/л; $V_{\text{иод}}$ и $V_{\text{т.н.}}$ - объемы раствора тиосульфата натрия для титрования ($V_{\text{пип}}$) и титранта иода в точке эквивалентности (в конечной точке титрования, при появлении синей окраски), мл;

II.5.5. Методы прямого титрования в иодометрии

II.5.5.1. Определение мышьяка (III)

Определение соединений мышьяка (III) иодометрическим методом основано на прямом титровании арсенитов стандартным раствором иода



Реакция обратима. Как видно из реакции, на состояние равновесия оказывает большое влияние концентрация ионов водорода. При титровании мышьяковистой кислоты иодом величина рН раствора должна быть больше 5, но не более 7-8. Если рН < 5, то протекает обратная реакция; если рН > 8, то наступает реакция диспропорционирования иода. Выделяющуюся при реакции кислоту нейтрализуют бикарбонатом натрия (рН = 8). При нейтрализации $NaHCO_3$ устанавливается рН = 6-7 вследствие буферного действия смеси ($NaHCO_3 + H_2CO_3$).

Навеску определяемого вещества (As_2O_3 , например) рассчитывают для приготовления 250 мл 0.1н. раствора. Рассчитанную навеску переносят в мерную колбу и растворяют в концентрированном растворе едкой щелочи, взятом в полуторном количестве против рассчитанного. Большой избыток щелочи нежелателен. По окончании растворения As_2O_3 раствор разбавляют до примерно четверти емкости колбы и нейтрализуют 2н. раствором серной кислоты с

индикатором фенолфталеин. Затем прибавляют к нейтральному раствору двойное количество по сравнению с рассчитанным количеством бикарбоната натрия, т.е. 16-20 г/л. Нагревать раствор нельзя. Если после растворения бикарбоната раствор окажется окрашенным, то его обесцвечивают, прибавляя по каплям разбавленную серную кислоту.

Если для анализа дан готовый раствор натриевой соли мышьяковистой кислоты, то сначала приливают 2н. раствор серной кислоты для нейтрализации свободной щелочи, всегда сопутствующей натриевым солям мышьяковистой кислоты, а затем бикарбонат натрия до pH= 6-7.

Приготовленный раствор разбавляют водой и доводят объем раствора до метки, титруют стандартным 0.1н. раствором иода. Для титрования отбирают пипеткой Мора 25 мл анализируемого раствора, прибавляют индикатор - крахмал и титруют иодом.

Следует иметь в виду, что под конец титрования, когда концентрация арсенита понизится, реакция окисления-восстановления между иодом и арсенитом замедляется. Поэтому синее окрашивание крахмала появляется преждевременно.

Но если дать раствору постоять некоторое время, то синяя окраска исчезает. Когда появляется неисчезающее синее окрашивание, титрование считают законченным и приступают к расчету результатов анализа.

Расчет

Количество натриевой соли мышьяковистой кислоты равно

$$g_{\text{мышьяк}} = N_{\text{иод}} V_{\text{иод}} \mathcal{E}_{\text{мышьяк}} / 1000 (V_{\text{к}} / V_{\text{мышьяк}})$$

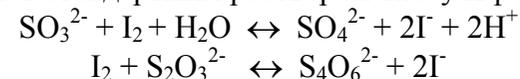
где $N_{\text{иод}}$ и $V_{\text{иод}}$ - нормальность (моль/л) и объем стандартного раствора иода в конечной точке титрования (в точке эквивалентности), мл; $\mathcal{E}_{\text{мышьяк}}$ - эквивалентная масса натриевой соли мышьяковистой кислоты, г/моль; $V_{\text{к}}$ - объем колбы с анализируемым раствором, содержащим мышьяк, мл;

$V_{\text{мышьяк}}$ - объем аликвотного раствора мышьяка ($V_{\text{мышьяк}} = 25$ мл).

II.5.6. Методы обратного титрования

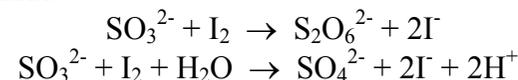
II.5.6.1. Определение сульфита натрия

Определение сульфитов основано на окислении их до сульфатов титрованным раствором йода. Избыток йода оттитровывают стандартным раствором тиосульфата:



По объему затраченного йода вычисляют количество сульфита.

Окисление сульфитов йодом может протекать в двух направлениях.



Чтобы исключить реакцию образования дитионатов, сульфит вводят в раствор йода, подкисленный хлористоводородной кислотой, и затем оттитровывают избыток йода тиосульфатом натрия.

Рассчитанную навеску или соответствующий объем сульфита натрия помещают в мерную колбу и разбавляют водой до метки. Затем при помощи пипетки переносят в коническую колбу 50 мл 0.1н. раствора иода, подкисляют 2н. раствором HCl и прибавляют 25 мл сульфита. Непрореагировавший иод оттитровывают тиосульфатом. В качестве индикатора применяют раствор крахмала.

Расчет

Количество сульфита натрия ($g_{\text{сульфит}}$) в колбе:

$$g_{\text{сульфит}} = (N_{\text{иод}} V_{\text{иод}} - N_{\text{т.н.}} V_{\text{т.н.}}) \mathcal{E}_{\text{сульфит}} / 1000 (V_{\text{к}} / V_{\text{сульфит}})$$

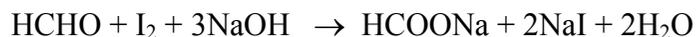
где $\mathcal{E}_{\text{сульфит}}$ - эквивалентная масса сульфита натрия ($M_{\text{сульфит}}/2$); $N_{\text{иод}}$ - нормальность стандартного раствора иода, моль/л; $V_{\text{иод}}$ - объем раствора иода, взятого в избытке для взаимодействия с анализируемым сульфитом натрия ($V_{\text{иод}} = 50$ мл); $N_{\text{т.н.}}$ и $V_{\text{т.н.}}$ - нормальность (моль/л) и объем рас-

твора тиосульфата натрия в точке эквивалентности (*мл*); $V_{\text{сульфит}}$ - аликвотный объем раствора сульфита натрия, взятого для анализа ($V_{\text{сульфит}} = 25 \text{ мл}$); $V_{\text{к}}$ - объем колбы с анализируемым раствором сульфита натрия, *мл*.

II.5.6.2. Определение содержания формальдегида в формалине

Определение содержания формальдегида в формалине иодометрическим методом основано на окислении формальдегида иодом и последующем оттитровывании тиосульфатом избытка иода.

Формальдегид количественно окисляется иодом в щелочном растворе с образованием солей муравьиной кислоты:



По окончании реакции раствор подкисляют ($\text{pH} = 6-6.5$) и непрореагировавший иод оттитровывают тиосульфатом.

В мерной колбе 5 *мл* 40%-ного раствора формальдегида (формалина) разбавляют до метки. К 5 *мл* полученного раствора прибавляют 5 *мл* 2н. раствора NaOH и 50 *мл* 0.1н. раствора иода. Полученную смесь оставляют стоять 10-15 мин, чтобы реакция окисления формальдегида прошла полностью. Затем прибавляют хлороводородную кислоту до кислой реакции. Непрореагировавший иод титруют 0.1н. раствором тиосульфата.

Проводят "холостой" опыт, оттитровывая 50 *мл* раствора иода тиосульфатом.

Расчет

Содержание формальдегида в формалине (g) составляет:

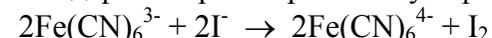
$$g_{\text{ф-альд}} = (N_{\text{иод}} V_{\text{иод}} - N_{\text{т.н.}} V_{\text{т.н.}}) \cdot \mathcal{E}_{\text{ф-альд}} / 1000 \cdot (V_{\text{к}} / V_{\text{ф-альд}})$$

где: $\mathcal{E}_{\text{ф-альд}}$ - эквивалентная масса формальдегида, *г/моль*; $N_{\text{иод}}$ - нормальность стандартного раствора иода, *моль/л*; $V_{\text{иод}}$ -

объем раствора иода, взятого в избытке для взаимодействия с анализируемым формальдегидом ($V_{\text{иод}} = 50 \text{ мл}$); $N_{\text{т.н.}}$ и $V_{\text{т.н.}}$ - нормальность (*моль/л*) и объем раствора тиосульфата натрия в точке эквивалентности (*мл*); $V_{\text{ф-альд}}$ - аликвотный объем раствора формальдегида, взятого для анализа ($V_{\text{ф-альд}} = 5 \text{ мл}$); $V_{\text{к}}$ - объем колбы с анализируемым раствором формальдегида, *мл*.

II.5.6.3. Иодометрическое определение гексацианоферрата (III)

Гексацианоферрат (III) железа взаимодействует с KI в кислой среде, при этом выделяется иод, который можно оттитровать стандартным раствором тиосульфата:



Реакция протекает медленно, однако в присутствии сульфата цинка ее скорость увеличивается. Ионы цинка осаждают $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, однако растворимость гексацианоферрата (II) значительно ниже, что сдвигает равновесие вправо.

Анализируемый раствор, содержащий $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, разбавляют в мерной колбе до метки дистиллированной водой. К отдельной порции (объем пипетки $V_{\text{феррат}}$, *мл*) добавляют 2 *г* KI, 2 *мл* 4М раствора HCl и 10 *мл* 30%-ного раствора ZnSO_4 . Закрывают колбу, перемешивают и оставляют на 1-2 мин. Выделившийся при этом иод титруют стандартным раствором тиосульфата, добавляя крахмал вблизи конечной точки.

Расчет

Количество гексацианоферрата (III), определенного рассматриваемым методом ($g_{\text{феррат}}$, g), составляет:

$$g_{\text{феррат}} = (N_{\text{т.с.}} V_{\text{т.с.}} \cdot \mathcal{E}_{\text{феррат}} / 1000) \cdot (V_{\text{к}} / V_{\text{феррат}})$$

где: $N_{\text{т.с.}}$ и $V_{\text{т.с.}}$ - нормальность (*моль/л*) и объем раствора тиосульфата натрия в конечной точке титрования (в точке эквивалентности), *мл*; $\mathcal{E}_{\text{феррат}}$ - эквивалентная масса гекса-

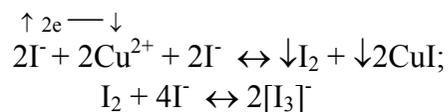
цианоферрата (III), $g/моль$; V_k - объем анализируемого раствора (объем мерной колбы) в методе аликвотных объемов, $мл$; $V_{феррат}$ - объем пробы, взятой для анализа из мерной колбы (объем пипетки), $мл$.

II.5.7. Методы косвенного определения

II.5.7.1. Определение ионов меди (II)

Ионы меди (II) не могут быть определены прямым или обратным иодометрическими методами титрования, так как они находятся в максимально окисленной форме. Поэтому иод, являющийся более сильным окислителем [$E^0(I_2/2I^-) = +0.5345$ В] по сравнению с ионами меди (II) [$E^0(Cu^{2+}/Cu^+) = +0.1670$ В; $E^0(Cu^{2+}/Cu) = +0.3448$ В], должен окислять Cu^{2+} .

Определение ионов меди (II) представляет собой пример применения косвенного иодометрического титрования и основано на взаимодействии Cu^{++} с I^- , сопровождающемся (вопреки ожиданиям) окислением ионов иода в элементарное состояние, и последующем титровании образовавшегося в эквивалентном количестве $[I_3]^-$ стандартным раствором тиосульфата. Реакцию можно представить следующим уравнением:



При этом также получается малорастворимый осадок CuI . Реакция обратима.

Чем же можно объяснить течение этой реакции слева направо, которая, казалось бы, должна протекать справа налево, так как иод более сильный окислитель, чем ионы меди?

Это явление объясняется образованием малорастворимого осадка CuI ($P_{CuI} = 10^{-6}$ моль/л), благодаря чему $[Cu^{2+}] = P_{CuI} = 10^{-6}$ моль/л в момент достижения состояния равновесия незначительна по сравнению с $[Cu^{2+}]$, которая

вследствие хорошей растворимости некоторых солей меди достигать больших значений.

Окислительно-восстановительный потенциал системы сильно зависит от концентрации окислителя и восстановителя:

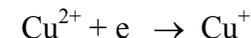
$$E = E^0(Cu^{2+}/Cu^+) + 0.059 \lg [Cu^{2+}]/[Cu^+]$$

Так как величина $[Cu^{2+}]$ значительно превышает $[Cu^+]$, наблюдается резкое увеличение потенциала системы ($Cu^{2+} + e \rightarrow Cu^+$) до величин, превышающих потенциал системы ($I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$) $E^0(Cu^{2+}/CuI) = +0.88$ В. Вследствие этого реакция взаимодействия ионов меди (II) с I^- протекает практически до конца слева направо.

Следовательно, теоретически для максимального сдвига рассматриваемой реакции слева направо необходимо создавать такие условия реакции, которые:

1) способствуют увеличению окислительно-восстановительного потенциала системы $Cu^{2+} + e \rightarrow Cu^+$;

Повышение окислительно-восстановительного потенциала системы



достигают осаждением в ходе анализа ионов меди (I) в виде малорастворимого иодида меди (I).

2) приводят к уменьшению окислительно-восстановительного потенциала системы ($I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$);

Понижение окислительного потенциала системы ($I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$) может быть достигнуто различными методами: уменьшением концентрации выделяющегося иода прибавлением тиосульфата; отгонкой иода и экстрагированием его органическими растворителями или путем увеличения концентрации иодид-ионов, т.е. прибавлением большого количества иодида калия. Обычно прибавляют около 5 г KI на 100 мл раствора или соответствующий объем его концентрированного раствора.

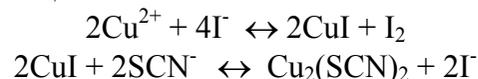
3) предупреждают понижение $[\text{Cu}^{2+}]$ вследствие, например, комплексообразования;

Предупреждение комплексообразования. При проведении анализа необходимо избегать присутствия веществ, образующих комплексные соединения с медью (II) и тем понижающих ее концентрацию. Например, хлороводородная кислота в больших количествах вредна, так как образует комплекс $[\text{CuCl}_4]^{2-}$.

4) создают максимально благоприятные условия в отношении кислотности раствора ($\text{pH} = 4-5$).

Соблюдение определенного значения pH раствора. Если значение pH раствора слишком высоко, реакция идет очень медленно и не доходит до конца. Если значение pH раствора низко, то иодид калия окисляется кислородом воздуха, причем медь (I) каталитически ускоряет эту реакцию. Обычно для сохранения постоянного значения pH раствора применяют буферные смеси с $\text{pH} = 4-5$.

Для усовершенствования иодометрического определения ионов меди было предложено заменить иодид калия смесью иодида калия и роданида аммония. При добавлении этой смеси к раствору, содержащему ионы меди (II), протекают реакции:



В результате ионы меди (I) переходят в очень мало-растворимый роданид меди (I). Титрование проводят в серноокислой или солянокислой среде.

Иодометрический метод считается лучшим для определения меди. Он достаточно точен. Присутствие посторонних веществ не оказывает существенного влияния на точность результатов анализа. При анализах сложных смесей, например, медных руд, это обстоятельство имеет большое значение. Мешают вещества, окисляющие иодид калия, например мышьяк (V), окисляющиеся иодом, напри-

мер мышьяк (III), сурьма (III), и осаждающие иодид-ионы, например ионы висмута и серебра.

Определение меди (II) в солях

Рассчитанную навеску или соответствующий объем раствора соли меди (II) помещают в мерную колбу, растворяют в воде и доводят объем раствора до метки. Переносят пипеткой 25 мл полученного раствора в коническую колбу, добавляют 5 мл 2н. раствора серной кислоты. Прибавляют около 3-5 г иодида калия или соответствующее количество раствора иодида.

Выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом, не обращая внимания на образующийся осадок иодида меди (I). Под конец титрования прибавляют 1-2 мл раствора крахмала и дотитровывают до обесцвечивания раствора.

Определение меди в рудах

При определении меди в рудах (содержащих 10-30% меди) берут навеску около 1 г и растворяют ее в 20 мл концентрированной азотной кислоты. Раствор в стакане выпаривают до объема 5 мл, прибавляют 25 мл воды и нагревают до растворения солей и удаления окислов азота. Остаток отфильтровывают и промывают. Фильтрат выпаривают до объема 25 мл. Для нейтрализации кислоты к раствору прибавляют раствор аммиака до появления слабого запаха; происходит осаждение примеси железа в виде гидроксида железа. Затем прибавляют 2 г дифторида аммония для растворения гидроксида железа и перевода его в комплекс, взбалтывают, добавляют 3 г иодида калия. Выделившийся иод титруют тиосульфатом натрия.

Расчеты

Количество меди в анализируемом образце ($g_{\text{меди}}$):

а) метод аликвотных объемов:

$$g_{\text{меди}} = (N_{\text{т.с.}} \cdot V_{\text{т.с.}} \cdot \mathcal{E}_{\text{меди}} / 1000) (V_{\text{к}} / V_{\text{меди}}), \text{ г}$$

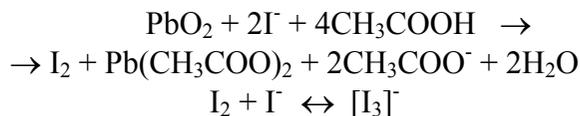
б) метод отдельных навесок:

$$g_{\text{меди}} = (N_{\text{т.с.}} \cdot V_{\text{т.с.}} \cdot \mathcal{E}_{\text{меди}} / 1000) (100/a_{\text{меди}}), \%$$

где: $N_{\text{т.с.}}$ и $V_{\text{т.с.}}$ - нормальность (моль/л) и объем раствора тиосульфата натрия в конечной точке титрования (в точке эквивалентности), мл; $\mathcal{E}_{\text{меди}}$ - молярная масса эквивалентов меди, г/моль; $V_{\text{к}}$ - объем анализируемого раствора (объем мерной колбы) в методе аликвотных объемов, мл; $V_{\text{меди}}$ - объем пробы, взятой для анализа из мерной колбы (объем пипетки), мл; $a_{\text{меди}}$ - навеска руды, в которой проводится количественное определение меди, г.

II.5.7.2. Определение диоксида свинца в сурике

Определение содержания PbO_2 в сурике основано на способности PbO_2 в уксуснокислом растворе выделять в эквивалентном количестве иод из иодида калия:



Выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом. Реакция хорошо протекает в присутствии большого избытка ацетата натрия, при котором не происходит выпадения малорастворимого иодида свинца.

Сурик тщательно растирают в агатовой ступке. В мерную колбу помещают около 5 г иодида калия (или соответствующее количество его раствора), 15 г ацетата натрия, 1-2 мл воды и 5 мл разбавленной (1:1) уксусной кислоты. В полученную смесь вносят рассчитанную навеску хорошо измельченного диоксида свинца и смесь взбалтывают. Если выпадает оранжевый осадок иодида свинца, то прибавляют еще ацетат натрия. Затем пипеткой из мерной колбы в конические колбы берут аликвотные части раствора и оттитровывают выделившийся иод тиосульфатом. Лучшие результаты получаются при выполнении определения методом отдельных навесок.

Расчеты

Количество PbO_2 в сурике рассчитывают по формуле:

$$g_{\text{д.о.с.}} = (N_{\text{т.с.}} \cdot V_{\text{т.с.}} \cdot \mathcal{E}_{\text{д.о.с.}} / 1000)(100/a_{\text{д.о.с.}}), \%$$

Здесь: $N_{\text{т.с.}}$ и $V_{\text{т.с.}}$ - нормальность (моль/л) и объем раствора тиосульфата натрия в конечной точке титрования (в точке эквивалентности), мл; $\mathcal{E}_{\text{д.о.с.}}$ - эквивалентная масса диоксида свинца, г/моль; $a_{\text{д.о.с.}}$ - навеска сурика, в которой проводится количественное определение диоксида свинца, г.

II.5.8. Косвенное определение кислот иодометрическим методом

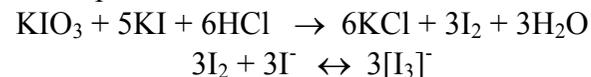
II.5.8.1. Определение хлороводородной кислоты

Иодометрическое определение кислот основано на использовании реакции, протекающей в кислой среде между иодидом и иодатом с выделением иода. В нейтральной среде выделение иода прекращается. По количеству выделенного иода можно вычислить количество содержащейся в растворе кислоты (см. **Методы иодометрического титрования. Иодометрическое определение кислот**).

Взаимодействие между иодид- и иодат-ионами протекает быстро и полно. Для приготовления хлороводородной кислоты готовят 250 мл приблизительно 0.1н. ее раствора.

Расчет количества иодида и иодата калия

Согласно реакции



6·36.46 г HCl соответствует 5·166 г KI и 214 г KIO₃;

25 мл 0.1н. HCl содержит 36.46·25/10·1000 г HCl.

$$6 \cdot 36.46 \text{ г HCl} - 5 \cdot 166 \text{ г KI}$$

$$36.46 \cdot 25 / 10 \cdot 1000 \text{ г HCl} - x \text{ г KI}$$

Отсюда

$$x = 5 \cdot 166 \cdot 25 / 6 \cdot 10 \cdot 1000 \text{ г KI}$$

Реакция обратима. Для полного протекания ее необходим избыток реактива (обычно берут полуторное количество иодида калия). Но так как KI требуется не только для

физико-химические (инструментальные) методы (в частности, биамперометрическое титрование).

Реактив Фишера весьма чувствителен к действию воды, поэтому хранение реактива и титрование им исследуемых растворов проводят в условиях, исключая влияние влаги воздуха.

Для приготовления реактива Фишера растворяют иод и пиридин в метаноле, затем добавляют жидкий диоксид серы. Титр раствора Фишера определяют по стандартному раствору воды в метаноле.

Для приготовления стандартного раствора в сухую мерную колбу с притертой пробкой наливают 900 мл сухого метанола, затем отвешивают 15.0 г дистиллированной воды и вливают ее в колбу, объем жидкости в колбе доводят до метки метанолом.

Определение титра стандартного раствора воды в метаноле и титра реактива Фишера

2-3 пробы по 25.0 мл сухого метанола и 2-3 пробы по 10.0 мл стандартного раствора пипеткой переносят в сухие колбы и титруют реактивом Фишера. Титр устанавливают с предельной точностью. Расчет проводят исходя из следующих данных:

V - средний объем реактива Фишера, требующийся на титрование 25 мл метанола (в миллилитрах);

V_1 - объем (в миллилитрах) реактива Фишера, требующийся на титрование 9,85 мл метанола, рассчитанный по величине V (10 мл стандартного раствора, содержащего 0,15 мл воды в 9,85 мл метанола)

V_2 - средний объем реактива Фишера, требующийся для титрования 10 мл стандартного раствора (в миллилитрах);

$(V_2 - V_1)$ - объем реактива Фишера, требующийся на титрование g мг воды, введенных в 10 мл стандартного раствора (в миллилитрах);

$g / (V_2 - V_1) = T_{\text{ф/в}}$ - масса воды, эквивалентная 1 мл реактива Фишера (в мг);

$(g + V_1 \cdot T_{\text{ф/в}})$ - масса воды, содержащийся в 10 мл стандартного раствора (в мг).

В колбу для титрования пипеткой переносят 10,0 мл исследуемого образца органического растворителя и титруют реактивом Фишера. При приближении к конечной точке (о чем можно судить по уменьшению скорости исчезновения бурой окраски и слабому изменению оттенка "отработанного" реактива от канареечно-желтого до хроматно-желтого цвета) реактив приливают по 0.1-0.2 мл до тех пор, пока бурый цвет иода не перестанет исчезать. Конечное изменение окраски от хроматно-желтого до красновато-коричневого цвета иода отчетливо и воспроизводимо.

Влажность растворителя в объемных процентах (x) определяют по формуле:

$$x = (T_{\text{ф/в}} V_{\text{ф}} / \rho) 100 / V_{\text{А}}$$

где $T_{\text{ф/в}}$ - масса воды, эквивалентная 1 мл реактива Фишера, мг; $V_{\text{ф}}$ - объем реактива Фишера, израсходованный на титрование, мл; ρ - плотность воды при температуре опыта; $V_{\text{А}}$ - объем анализируемого растворителя, мл.

Автором данного пособия модифицирована методика определения воды по Фишеру. В методе Фишера, как было показано нами, метанол активно вступает во взаимодействие с другими растворителями, содержащими воду и тем самым образует новые молекулы воды. Поэтому использование метанола в реактиве Фишера приводит не только к неточностям в содержании воды в различных объектах, но и к неопределенности полученных величин, зачастую сводя на нет результаты тщательно подготовленного эксперимента и вызывая дополнительные трудности в выполнении работы.

Модификация заключалась в выборе индифферентного растворителя - хлороформа, не дающего с растворителя-

ми воду (как это обычно происходит с метанолом), и в использовании в качестве установочного вещества тригидрата ацетата натрия. Этот препарат достаточно чист, негигроскопичен, хорошо растворим в растворителях и в видоизмененном реактиве Фишера.

Титровальная установка собрана так, что обеспечивается надежная изоляция реактива Фишера и проб для анализа за влаги и углекислоты воздуха.

Стандартизация модифицированного реактива Фишера и определение влаги в растворителях

В сухую титровальную колбу вводят определенный объем хлороформа. Воду, содержащуюся в хлороформе и воздухе колбы, оттитровывают реактивом Фишера при постоянном перемешивании магнитной мешалкой. При приближении к конечной точке (о чем можно судить по уменьшению скорости исчезновения бурой окраски и слабому изменению оттенка "отработанного" реактива от канаречно-желтого до хроматно-желтого цвета) реактив приливают по 0.1-0.2 мл до тех пор, пока бурый цвет иода не перестанет исчезать. Конечное изменение окраски от хроматно-желтого до красновато-коричневого цвета иода отчетливо и воспроизводимо.

Затем в ту же колбу вносят небольшой объем растворителя, в котором хотят определить воду (V_A , мл) и титруют, как это описывалось в предыдущем абзаце. Объем титранта равен $V_{мф1}$, мл.

Титр модифицированного реактива Фишера ($T_{мф}$) равен:

$$T_{мф} = K \cdot g / V_{мф} = 0.4 \text{ г} / V_{мф} \text{ (мг/мл)}$$

где: $K = 0.4$ - доля воды в $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; g - навеска кристаллогидрата $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, мг; $V_{мф}$ - объем модифицированного реактива Фишера, израсходованного на титрование навески g , мл.

Содержание влаги в объемных % (W):

$$W(\%) = V_{мф} \cdot T_{мф} \cdot 100 / g_a$$

Здесь: g_a - навеска пробы растворителя, мг;

$$g_a = 1000 \cdot V_A \cdot \rho$$

ρ - плотность растворителя, г/мл.

III. ПРАКТИКА

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

III.1. Приготовление и стандартизация раствора ЭДТА

Для приготовления стандартного (титрованного) раствора ЭДТА (комплексона III) применяют двунатриевую соль этилендиаминотетрауксусной кислоты, кристаллизующуюся с двумя молекулами воды. Ее состав отвечает формуле $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Если двунатриевую соль, содержащую кристаллизационную воду, высушить при $120\text{-}140^\circ\text{C}$, то получится безводная соль, состав которой соответствует формуле $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2$.

Обе соли (и кристаллогидрат, и безводная) могут применяться в качестве исходных веществ для приготовления стандартного раствора комплексона III (раствора трилона Б).

Для приготовления 1 л 0.1 н. раствора комплексона III надо взять следующую навеску

$$m(\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2)/2 \cdot 10 = 336.211/20 = 16.811 \text{ г}$$

или

$$m(\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})/2 \cdot 10 = 372.242/20 = 18.612 \text{ г}$$

Для стандартизации (установки характеристик: T и N) раствора комплексона III применяют х.ч. карбонат кальция, х.ч. оксида цинка или х.ч. металлический цинк, рассчитанную навеску которых растворяют в х.ч. хлороводородной или серной кислоте, нейтрализуют гидроксидом натрия или аммиаком, разбавляют аммиачным буферным раствором и титруют стандартным раствором комплексона III в присутствии необходимого индикатора (обычно эриохрома черного T или мурексида). Под конец титруют медленно, приливая титрант по отдельным каплям.

Титр раствора комплексона III может быть установлен также по фиксаналу соли магния.

По результатам титрования рассчитывают титр T, нормальность N и поправочный коэффициент K ($K = N_{\text{теор}}/N_{\text{эксп}}$ или $T_{\text{теор}}/T_{\text{эксп}}$, где $N_{\text{теор}}$ и $N_{\text{эксп}}$, или $T_{\text{теор}}$ и $T_{\text{эксп}}$ - теоретические и найденные из эксперимента нормальность и титр) раствора комплексона III.

Расчеты

а) По титру установочного вещества:

$$T_{\text{тр.Б}} = \mathcal{E}_{\text{тр.Б}} \cdot T_{\text{уст}} \cdot V_{\text{уст}} / \mathcal{E}_{\text{уст}} \cdot V_{\text{тр.Б}} \text{ г/мл};$$

$$N_{\text{тр.Б}} = 1000 \cdot T_{\text{тр.Б}} / \mathcal{E}_{\text{тр.Б}}, \text{ моль/л};$$

б) по нормальности установочного вещества:

$$N_{\text{тр.Б}} = N_{\text{уст}} \cdot V_{\text{уст}} / V_{\text{тр.Б}}, \text{ моль/л};$$

$$T_{\text{тр.Б}} = \mathcal{E}_{\text{тр.Б}} \cdot N_{\text{тр.Б}} / 1000, \text{ г/мл}.$$

Здесь $T_{\text{уст}}$, $T_{\text{тр.Б}}$ - титр растворов установочного вещества и трилона Б, г/мл; $\mathcal{E}_{\text{уст}}$, $\mathcal{E}_{\text{тр.Б}}$ - молярные массы эквивалентов установочного вещества и трилона Б, г/моль; $N_{\text{уст}}$, $N_{\text{тр.Б}}$ - нормальности растворов установочного вещества и трилона Б (комплексона III), моль/л; $V_{\text{тр.Б}}$ и $V_{\text{уст}}$ - объемы раствора комплексона III в конечной точке (точке эквивалентности) и установочного вещества, взятого для титрования ($V_{\text{уст}} = V_{\text{пп}}$), мл.

III.2. Комплексонометрический метод определения кальция

Комплексонометрическое определение кальция основано на прямом титровании его ионов стандартным раствором комплексона III в присутствии мурексида, эриохрома черного T или кислотного хром темно-синего. Индикатор образует с ионами кальция комплексное соединение красного цвета. При титровании раствора комплексоном III (трилоном Б) в точке эквивалентности (конечной точке титрования) красная окраска переходит в окраску, характерную для свободного индикатора.

В результате титрования солей кальция трилоном Б происходит образование комплекса CaY^{2-} и кислоты:



Образующийся комплекс CaY^{2-} относительно неустойчив:

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}] / [\text{CaY}^{2-}] = 3 \cdot 10^{-11}$$

Поэтому образование свободной кислоты во время реакции или прибавление ее в титруемый раствор перед титрованием сдвигает указанное равновесие влево, т.е. в сторону разрушения комплекса.

ЭДТА является четырехосновой кислотой и характеризуется следующими константами: $\text{pK}_1 = 2.0$; $\text{pK}_2 = 2.67$; $\text{pK}_3 = 6.16$; $\text{pK}_4 = 10.26$ и представляет собой относительно слабую кислоту, поэтому pH раствора ее комплекса с Ca^{2+} не должен быть ниже 10.3. Если pH будет меньше, то Y^{4-} с H^+ образует соответствующие гидроанионы: HY^{3-} , H_2Y^{2-} , H_3Y^- и кислоту H_4Y . При этом комплекс CaY^{2-} разрушается или не образуется совсем.

Таким образом, устойчивость внутрикомплексной соли, образуемой ионами кальция с комплексом III зависит от величины pH раствора.

Поэтому для обеспечения оптимального течения реакции образования комплекса CaY^{2-} титрование солей кальция раствором ЭДТА нужно проводить в сильнощелочной среде при $\text{pH} > 12$. В этом случае достигается полная нейтрализация образующейся в процессе титрования свободной кислоты и наблюдается максимальный скачок кривой титрования (см. рис.3.1).

Методика определения

В мерной колбе вместимостью 250 мл готовят приблизительно 0.1 н. раствор какой-либо растворимой в воде соли кальция (или в мерной колбе получают контрольный раствор для количественного определения и доводят дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают)..

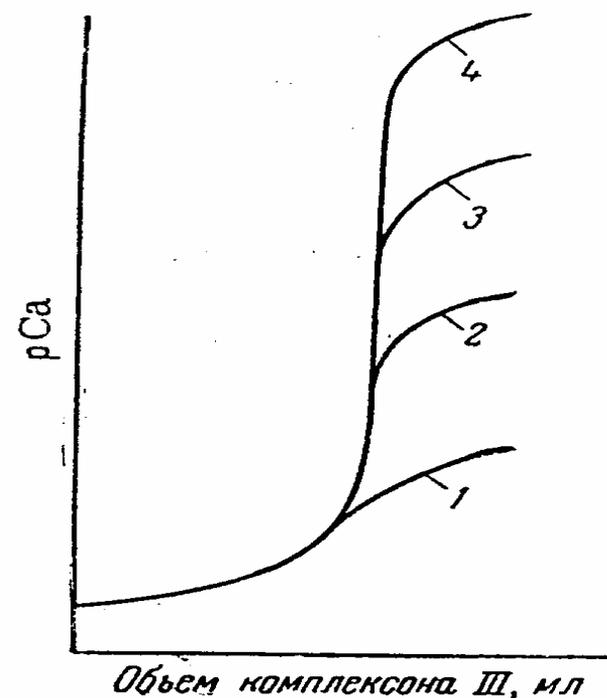


Рис.3.1. Кривые титрования ионов кальция комплексом III при различных значениях pH раствора:

1 - $\text{pH} = 6$; 2 - $\text{pH} = 8$; 3 - $\text{pH} = 10$; 4 - $\text{pH} = 12$.

Отбирают в титровальную коническую колбу пипеткой 25 мл приготовленного раствора, добавляют 50 мл дважды перегнанной дистиллированной (или деионизированной) воды, 25 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия, 2-3 капли индикатора и титруют при непрерывном перемешивании 0.1 н. раствором трилона Б до перехода красной

окраски раствора в фиолетовую или синюю. Под конец титрование проводят очень медленно.

Расчеты

1. По титру раствора трилона Б:

$$g_{Ca} = (E_{Ca} \cdot T_{тр.Б} \cdot V_{тр.Б} / E_{тр.Б}) (V_k / V_{пип}), g$$

2. По нормальности раствора трилона Б:

$$g_{Ca} = (E_{Ca} \cdot N_{тр.Б} \cdot V_{тр.Б} / 1000) (V_k / V_{пип}), g$$

где g_{Ca} - количество кальция в виде иона, г; E_{Ca} и $E_{тр.Б}$ - эквивалентные массы кальция (20.08) и трилона Б (186.121, если для приготовления взят кристаллогидрат ЭДТА и 168.105 - безводного ЭДТА), г/моль; $N_{тр.Б}$ и $T_{тр.Б}$ - нормальность (моль/л) и титр (г/мл) раствора трилона Б; $V_{тр.Б}$ и $V_{пип}$ - средний объем титранта трилона Б в конечной точке титрования (в точке эквивалентности) и объем пробы с анализируемым раствором кальция в пипетке, взятой для титрования аликвотным методом, мл; V_k - объем колбы, мл.

Если определяют процентное содержание оксида кальция в силикатных материалах, то при расчете пользуются формулой:

$$X_{CaO} = (V_{тр.Б} T_{тр.Б/CaO/a}) [100 \cdot 100 V_k / (100 - W) V_{пип}]$$

где $T_{тр.Б/CaO}$ - титр комплексона III, израсходованного на титрование навески анализируемого материала, мл; а - навеска, г; W - содержание в силикате воды, %.

III.2.1. Определение кальция в природных и сточных водах

Щелочно-земельные элементы, содержащиеся в сточных и природных водах, также образуют комплексы типа хелатов с комплексом III (трилоном Б, ЭДТА). Определение ионов кальция проводят при высоком значении pH = 12-13, ионы магния при этом выпадают в осадок и не мешают определению ионов кальция. При этом индикатор эриохром черный реагирует только с кальцием.

Необходимые реактивы:

1. 0.02н. раствор трилона Б;

2. 2н. раствор гидроксида натрия;
3. Индикатор эриохром черный;
4. 5%-ный раствор аскорбиновой кислоты;
5. Маскирующий агент: роданид калия KSCN - 3 г; триэтанолламин - 25 мл; дистиллированная вода - 100 мл;
6. 0.05М раствор хлорида магния;
7. Эталонный (стандартный) раствор, содержащий 0.5 г карбоната кальция в 1 л 2н. раствора HCl.

1. Приготовление стандартного раствора ЭДТА

В колбу на 100 мл последовательно приливают:

- а) стандартного раствора кальция - 5 мл;
- б) раствора хлорида магния - 0.5 мл;
- в) дистиллированной воды - 50 мл;
- г) раствора аскорбиновой кислоты - 3 капли;
- д) маскирующего агента - 1 мл;
- е) раствора гидроксида натрия - 5 мл;
- ж) несколько кристаллов индикатора эриохрома черного.

К содержимому колбы приливают раствор трилона Б до голубого цвета. Пусть X - объем добавленного раствора трилона Б. В каждую из двух чистых колб вместимостью 100 мл приливают:

	1 колба	2 колба
а) стандартный раствор кальция	5 мл	5 мл
б) раствор хлорида магния	0.5 мл	0.5 мл
в) вода дистиллированная	50 мл	50 мл
г) раствор аскорбиновой кислоты	3 капли	3 капли
д) маскирующий агент	1 мл	1 мл
е) раствор трилона Б	95% от X	95% от X
ж) раствор NaOH	5 мл	5 мл
з) индикатор	несколько кристаллов	несколько кристаллов

В каждую колбу добавляют раствор трилона Б, титруют до получения голубой окраски. Для дальнейших расчетов используют средний объем этих двух параллельных титрований.

Определение содержания кальция

В колбу вместимостью 100 мл приливают последовательно:

- | | |
|----------------------------------|----------------------|
| а) анализируемой воды | 50 мл; |
| б) маскирующего агента | 1 мл; |
| в) раствора аскорбиновой кислоты | 3 капли; |
| г) раствора гидроксида натрия | 5 мл; |
| д) индикатора эриохром черного | несколько кристаллов |

Полученный раствор титруют трилоном Б из бюретки до появления голубого окрашивания. Пусть Y - объем титранта (трилона Б) в мл.

В две колбы вместимостью 100 мл вносят:

- | | 1 колба | 2 колба |
|---------------------------------|----------------------|----------------------|
| а) анализируемой воды | 50 мл | 50 мл |
| б) маскирующего агента | 1 мл | 1 мл |
| в) раствор аскорбиновой кислоты | 3 капли | 3 капли |
| г) раствор трилона Б | 95% от Y | 95% от Y |
| д) индикатор | несколько кристаллов | несколько кристаллов |

Раствор в каждой из колб титруют трилоном Б до точки эквивалентности, в которой окраска раствора становится голубой. Для дальнейших расчетов применяют средний из двух полученных объемов титранта - V_{cp} (мл).

Расчет содержания кальция в природной воде

$$g_{Ca} = V_{cp} \cdot N_{тр.Б} \cdot 0.4 \cdot 1000/50, \text{ (мг/л)}$$

где $N_{тр.Б}$ - нормальность трилона Б (моль/л).

III.3. Определение жесткости воды комплексометрическим методом

Жесткость воды выражают числом миллиграмм-молей кальция и магния в 1 л воды.

Определение общей жесткости проводят путем комплексометрического титрования раствором комплексона III в присутствии эриохрома черного или хром темносинего. Обычно определяют суммарное количество кальция и магния. При необходимости раздельного определения кальция и магния сначала определяют суммарное их количество. Затем в отдельной пробе осаждают кальций в виде оксалата кальция и оттитровывают ионы магния. Кальциевую жесткость определяют по разности. В присутствии некоторых примесей ход анализа изменяется. Ионы меди и цинка переводят в сульфиды, чтобы марганец не окислялся, прибавляют гидросиламин. Присутствие в воде Cl^- , SO_4^{2-} и HCO_3^- не мешает определению общей жесткости воды. Так как $pIP(CaCO_3) < pK(\text{компл.}Ca^{2+})$, осадок карбоната кальция растворяется и кальций количественно оттитровывают комплексом III.

Выполнение анализа при отсутствии ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}

Для определения общей жесткости воды отмеривают пипеткой 100 мл анализируемой прозрачной пробы воды, переносят ее в коническую колбу вместимостью 250-300 мл, добавляют 5 мл аммиачного буферного раствора и 7-8 капель индикатора мурексид или индикаторной смеси.

Мурексид готовят растворением 0.03 г его в 10 мл дистиллированной воды.

Индикаторная смесь: 0.25 г мурексида и 25 г х.ч. хлорида натрия растирают в ступке и перемешивают. На 50 мл титруемой жидкости берут около 0.1г индикаторной смеси. **Преимущество индикаторной смеси** перед раствором индикатора: она при хранении не портится.

Пробу титруют раствором трилона Б до изменения окраски от красно-оранжевой до сине-фиолетовой. Титрование проводят медленно, непрерывно перемешивая анализируемую пробу воды.

Жесткость воды (*мг-моль/л*) рассчитывают по формуле

$$J_{\text{общ}} = V_{\text{тр.Б}} N_{\text{тр.Б}} 1000/V_{\text{воды}}$$

где $V_{\text{тр.Б}}$ - эквивалентный объем трилона Б (в конечной точке), *мл*; $N_{\text{тр.Б}}$ - нормальность титранта (трилона Б), *моль/л*; $V_{\text{воды}}$ - объем пробы воды, взятой для определения жесткости, *мл*.

Жесткость в градусах жесткости

$$\Gamma = V_{\text{тр.Б}} N_{\text{тр.Б}} \cdot 1000 \cdot 2.8 \text{ O}/V_{\text{воды}}$$

Выполнение анализа в присутствии ионов меди и цинка

Отмеривают пипеткой 100 *мл* пробы воды и помещают ее в коническую колбу вместимостью 250-300 *мл*. Затем прибавляют 1 *мл* 2-5 % -ного раствора сульфида натрия. При этом выпадают в осадок CuS и ZnS . Добавив 5 *мл* аммиачного буферного раствора, 7-8 капель индикатора хромогена черного ЕТ-00, титруют пробу воды раствором трилона Б до изменения окраски раствора. Определяют в момент эквивалентности $V_{\text{тр.Б}}$. Нормальность раствора трилона Б выбирают в зависимости от величины жесткости воды, при необходимости разбавляя исходный раствор трилона Б.

При жесткости воды выше 20 мг-моль-экв/л титрование пробы проводят 0.1 н. раствором трилона Б. **При жесткости 0.5-20 мг-моль/л** применяют 0.05 н. раствор, **а при жесткости ниже 0.5 мг-моль/л** пользуются 0.01 н. раствором трилона Б.

Выполнение анализа в присутствии ионов марганца

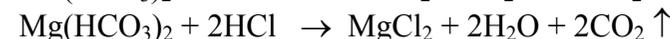
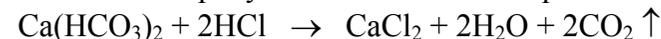
К пробе воды (100 *мл*), взятой для определения жесткости, до введения реактивов (буферного раствора, ин-

дикатора) добавляют 3 капли раствора солянокислого гидроксиламина (1 г $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ растворяют в дистиллированной воде и доводят до объема 100 *мл*).

При этом происходит маскировка катиона марганца. Затем в обычной последовательности прибавляют буферный раствор, индикатор и титруют раствором трилона Б соответствующей концентрации. Точка перехода отчетлива. Расчет выполняют, как в предыдущих анализах.

Определение карбонатной, устранимой (временной) и некарбонатной жесткости

Карбонатную жесткость, обусловленную присутствием в воде растворимых двууглекислых солей кальция и магния, определяют титрованием пробы воды хлороводородной кислотой в присутствии метилового оранжевого:



Устранимую жесткость определяют по разности содержания ионов HCO_3^- до и после кипячения пробы воды, некарбонатную - по разности между общей жесткостью и карбонатной.

Выполнение анализа

Отмеренную пипеткой пробу воды 100 *мл* переносят в коническую колбу вместимостью 250-300 *мл*, добавляют 2-3 капли метилового оранжевого и титруют 0.1 н. хлороводородной кислотой до перехода желтой окраски в устойчивую оранжевую (но не красную), не исчезающую при кипячении. При этом определяют общую карбонатную жесткость.

Расчет жесткости (*мг-моль/л*) проводят по формуле

$$J_{\text{к}} = N_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}$$

где N_{HCl} и V_{HCl} - нормальность и объем хлороводородной кислоты, израсходованной на титрование пробы воды, *мл*.

Затем определяют остаточную карбонатную жесткость. Пробу воды 200 *мл* кипятят в конической колбе в те-

чение 1ч. После охлаждения переносят ее в мерную колбу вместимостью 200 мл, доводят до метки дистиллированной водой и фильтруют. 100 мл фильтрата помещают в коническую колбу и титруют 0.01 н. раствором хлороводородной кислоты в присутствии метилового оранжевого.

Остаточную жесткость (мг-моль/л) рассчитывают по формуле

$$Ж_{ост} = 0.1 \cdot N_{HCl} \cdot V'_{HCl}$$

где N_{HCl} - нормальность раствора HCl, моль/л; V'_{HCl} - объем 0.01н. раствора HCl при определении остаточной жесткости, мл.

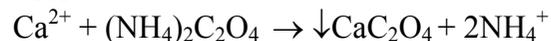
По разности между всей карбонатной и остаточной жесткостью находят устранимую жесткость

$$(Ж_y = Ж_k - Ж_{ост}).$$

Методом комплексонометрии определяют общую жесткость (как было показано ранее) и по разности между общей и карбонатной жесткостью определяют некарбонатную жесткость.

III.4. Определение содержания магния

Из табл.3.7 (“Химические методы анализа”-Теория химических методов анализа. Изд. ВСГТУ, Улан-Удэ, 2000 г.) видно, что константы устойчивости комплексов кальция и магния близки (10.70 и 8.69 соответственно), поэтому для анализа магния комплексонометрическим титрованием ион кальция, мешающий определению, осаждают в виде оксалата:



Реактивы:

- 1) титрованный раствор трилона Б (0.05 н.);
- 2) индикатор - хромоген черный ЕТ-00 или мурексид;
- 3) раствор оксалата аммония: 50 г оксалата аммония растворяют в дистиллированной воде, доводят до литра. Раствор фильтруют.

4) аммиачный буферный раствор.

Выполнение анализа

100 мл пробы воды переносят пипеткой в колбу вместимостью 250-300 мл. Добавляют 1 мл буферного раствора и раствор оксалата аммония. Число миллилитров оксалата аммония численно должно быть равно полуторному значению общей жесткости данной воды в мг-моль/л. Затем пробу фильтруют через плотный беззольный фильтр, осадок промывают два раза небольшим количеством дистиллированной воды, присоединяя промывные воды к фильтрату. Добавив 5 мл буферного раствора, 7-8 капель индикатора, титруют пробу воды раствором трилона Б, добавляя титрант порциями по 0.1 мл из бюретки. Вблизи конечной точки титруют медленно.

Содержание магния (мг-моль/л) рассчитывают по формуле

$$Ж_{Mg} = 0.05 \cdot N_{тр.Б} \cdot V_{тр.Б} \cdot 1000/100 = 0.5 \cdot N_{тр.Б} \cdot V_{тр.Б}$$

Здесь $N_{тр.Б}$ - нормальность раствора трилона Б, моль/л;

$V_{тр.Б}$ - объем раствора трилона Б в точке эквивалентности, мл.

В параллельной пробе определяют общую жесткость. Содержание кальция можно рассчитать по разности между общей жесткостью и содержанием магния.

III.5. Комплексонометрическое определение алюминия

Комплексонометрическое определение алюминия основано на образовании внутрикислотной соли алюминия с трилоном Б и последующем оттитровании добавленного в анализируемый раствор избытка стандартного раствора комплекса солями цинка. По количеству вошедшего в реакцию с ионами алюминия комплекса III определяют содержание алюминия в анализируемом растворе.

а) Определение алюминия

с индикатором ксиленовый оранжевый

Исходный раствор, содержащий ионы алюминия, разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 250 мл, тщательно перемешивают, доводят до метки и снова перемешивают. Берут пипеткой аликвотную часть раствора (25 мл) и переносят в коническую титровальную колбу. Затем туда же приливают избыток стандартного раствора комплексона III, добавляют 20 мл ацетатного буферного раствора, кипятят 5 мин, охлаждают, добавляют 7 капель ксиленового оранжевого и титруют избыток комплексона III стандартным раствором соли цинка до перехода лимонно-желтой окраски раствора в розовую.

Характеристики стандартного раствора соли цинка предварительно определяют прямым титрованием раствором комплексона III в присутствии ксиленового оранжевого в ацетатной буферной среде до перехода розовой окраски раствора в лимонно-желтую.

б) Определение алюминия с индикатором сульфосалицилат натрия

Анализируемый раствор готовят как указано выше, но титруют стандартным раствором соли железа (III) в присутствии сульфосалицилата натрия до возникновения красно-коричневого окрашивания, устойчивого в течение 1 мин.

Характеристики стандартного раствора соли железа (III) определяют прямым титрованием стандартного раствора комплексона III раствором соли железа (III) также в присутствии сульфосалицилата натрия в ацетатной буферной среде.

Расчеты

Количество ионов алюминия в анализируемой пробе:

$$g_{\text{Al}^{3+}} = [\mathcal{E}_{\text{Al}^{3+}} (N_{\text{тр.Б}} \cdot V_{\text{тр.Б}} - N_{\text{Ме}} \cdot V_{\text{Ме}}) / 1000] V_{\text{к}} / V_{\text{пип}}, \text{ г}$$

где $\mathcal{E}_{\text{Al}^{3+}}$ - эквивалентная масса ионов алюминия, г/моль; $N_{\text{тр.Б}}$ - нормальность раствора комплексона III, моль/л; $V_{\text{тр.Б}}$ -

объем раствора комплексона III, взятого в избытке для образования комплекса алюминия с комплексомом III, мл; $N_{\text{Ме}}$ - нормальность стандартного раствора соли цинка (п."а") или железа (III) (в п."б"), моль/л; $V_{\text{Ме}}$ - объем стандартного раствора соли цинка (п."а") или железа (III) (в п."б"), пошедшего на оттитровывание избытка комплексона III после обработки ионов алюминия, мл; $V_{\text{к}}$ - объем колбы с приготовленным анализируемым раствором, содержащим ионы алюминия, мл; $V_{\text{пип}}$ - аликвотный объем (объем пипетки с анализируемым раствором, содержащим ионы алюминия), мл.

III.6. Раздельное определение ионов алюминия и железа

Пробу анализируемой смеси помещают в мерную колбу, разбавляют дважды перегнанной дистиллированной водой, доводят до метки и тщательно перемешивают. Из мерной колбы отбирают аликвотную часть полученного раствора, добавляют 50 мл дважды перегнанной дистиллированной воды, 25 мл аммиачной буферной смеси, и определяют ионы железа (III) путем прямого титрования стандартным раствором комплексона III в присутствии сульфосалициловой кислоты при $\text{pH} = 2$ до появления красно-коричневой окраски. В этих условиях Al^{3+} , Ca^{2+} и Mg^{2+} не мешают определению Fe^{3+} .

Оттитровав железо (III), приступают к определению ионов алюминия в той же пробе анализируемого раствора. Для этого сразу же после первого титрования добавляют избыток комплексона III и ионы алюминия определяют обратным титрованием предварительно введенного избытка раствора комплексона III стандартным раствором соли железа (III) при $\text{pH} = 4.8-5.0$. При этом значении pH раствора ранее образовавшийся комплексонат железа (III) не разрушается и не мешает определению ионов алюминия.

Расчеты

а) Если определяют содержание оксида железа ($g_{o.ж.}$), то вычисления производят по формуле :

$$g_{o.ж.} = (V_{тр.Б} \cdot N_{тр.Б} \cdot \mathcal{E}_{o.ж.}/a)(V_k/V_{пип})$$

где $V_{тр.Б}$ - объем титранта в первой точке эквивалентности при титровании железа, *мл*; $N_{тр.Б}$ - нормальность комплексона III, *моль/л*; $\mathcal{E}_{o.ж.}$ - эквивалентная масса оксида железа (III), *г/моль*; a - навеска смеси, содержащей железо и алюминий, *г*; V_k и $V_{пип}$ - объем колбы и пипетки с раствором, содержащим ионы железа, *мл*.

б) Содержание оксида алюминия $g_{o.а.}$:

$$g_{o.а.} = [N_{тр.Б} \cdot (V_1 - V_2) \cdot \mathcal{E}_{o.а.}/a](V_k/V_{пип})$$

где $\mathcal{E}_{o.а.}$ - эквивалентная масса оксида алюминия, *г/моль*; $N_{тр.Б}$ - нормальность раствора комплексона III, *моль/л*; V_1 - объем стандартного раствора комплексона III, добавленного в избытке после титрования железа, *мл*; V_2 - объем стандартного раствора железа (III), пошедшего на обратное титрование избытка комплексона III, *мл*; a - навеска смеси, содержащей железо и алюминий, *г*; V_k и $V_{пип}$ - объем колбы и пипетки с раствором, содержащим ионы алюминия, *мл*.

III.7. Анализ силикатных материалов

методом комплексометрического титрования

Хотя комплексометрический метод количественного определения (как и большинство объемных методов анализа) уступает весовым методам по точности, но отличается экспрессностью.

Сущность метода заключается в способности комплексона III (трилона Б) образовывать с катионами, растворимыми в воде, комплексные соединения.

Как отмечалось выше, устойчивость комплексных соединений зависит от pH среды. Так, комплексные соединения кальция и магния устойчивы в щелочных растворах, в то время, как комплексные соединения железа (III) и алюминия устойчивы в кислых средах при pH= 1-2.

III.7.1. Определение оксида железа (III) в цементе

Для количественных определений применяется раствор, полученный при определении кремневой кислоты (см. **“Весовой анализ. Определение диоксида кремния в силикатах”**).

Для определения Fe_2O_3 из мерной колбы вместимостью 250 *мл* отбирают пипеткой две параллельные пробы по 50 *мл* солянокислого раствора, *оставшегося после отделения кремневой кислоты*, в две конические колбы на 250 *мл*. Ионы Fe^{2+} окисляют до Fe^{3+} действием концентрированной азотной кислоты, приливают 10 *мл* соляной кислоты (1:1), нагревают до 60-70⁰С, добавляют 1-2 *мл* индикатора сульфосалицилата натрия (до появления фиолетовой окраски раствора) и титруют комплексом III до появления светло-желтой окраски.

Раствор после титрования сохраняют для комплексометрического определения оксида алюминия.

Расчет содержания Fe_2O_3

Процентное содержание оксида железа в силикатном материале определяют по формуле:

$$x(Fe_2O_3) = T \cdot V \cdot 100 \cdot 100 \cdot 5/a(100-W), \%$$

где T - титр раствора трилона Б (комплексона III) по оксиду железа, *г/мл*; V - объем титранта - комплексона в точке эквивалентности, *мл*; a - исходная навеска силиката, *г*; W - гигроскопическая влага в силикате, %.

Определение гигроскопической влаги в силикатном материале - см. **Весовой анализ. Анализ силикатов. Определение гигроскопической влаги в силикатах.**

III.7.2. Определение триоксида алюминия в цементе

Раствор, полученный после титрования ионов железа комплексонометрическим методом и содержащий ионы алюминия, помещают в коническую титровальную колбу и приливают 10 мл комплексона III. Нагревают почти до кипения, доливают 10 мл ацетатно-буферного раствора, 5-8 капель индикатора - сульфосалицилата натрия, охлаждают до комнатной температуры и начинают титровать раствором соли трехвалентного железа (например, железными квасцами) до перехода светло-желтой окраски в золотисто-оранжевую.

Расчет Al_2O_3 в цементе

Процентное содержание оксида алюминия вычисляют по формуле:

$$x(Al_2O_3) = (10 - V) \cdot T \cdot 100 \cdot 100 \cdot 5 / a(100 - W)$$

где V - объем раствора динатриевой соли этилендиаминотетрауксусной кислоты (комплексона III), мл; T - титр раствора комплексона III по Al_2O_3 , г/мл; a - исходная навеска силиката, г; W - гигроскопическая влага, %.

III.7.3. Определение CaO в цементе комплексонометрическим титрованием

Процентное содержание кальция в цементе или других силикатных материалах определяют комплексонометрическим титрованием трилоном Б в присутствии индикатора мурексид или эриохром черный при значении pH = 12.

Для анализа применяется раствор, полученный при определении полуторных оксидов в силикатных материалах

(см. **Весовой анализ. Количественное определение полуторных оксидов и диоксида титана**).

Из раствора после определения полуторных оксидов отбирают две пробы по 50 мл в конические колбы вместимостью 250 мл и добавляют в каждую из колб по 10 мл 20%-ного раствора щелочи и индикатора до появления розово-сиреневого окрашивания. Приступают к титрованию стандартным раствором комплексона III (трилона Б) до устойчивой сине-голубой окраски раствора.

Расчет. Содержание CaO в процентах в силикатном материале определяют по следующей формуле:

$$x(CaO) = T_{ЭДТА/CaO} \cdot V_{ЭДТА} \cdot 100 \cdot 100 \cdot 5 \cdot 5 / a(100 - W)$$

где $T_{ЭДТА/CaO}$ - титр раствора комплексона III по определяемому веществу CaO, г/мл; $V_{ЭДТА}$ - объем титранта в точке эквивалентности, мл; 5 и 5 - коэффициенты разбавления растворов; a - исходная навеска силикатного материала, г; W - гигроскопическая влага в силикатном материале, % (см.

Весовой анализ. Определение гигроскопической влаги в силикатах).

III.7.4. Определение суммы CaO и MgO в силикатном материале

Для анализа применяется раствор, полученный при определении полуторных оксидов в силикатных материалах (см. **Весовой анализ. Количественное определение полуторных оксидов и диоксида титана**).

Из мерной колбы на 250 мл, содержащей раствор после определения полуторных оксидов, в конические колбы вместимостью 250 мл пипеткой отбирают две пробы по 50 мл, приливают 10 мл аммиачно-буферной смеси, 7-8 капель кислотного хром темно-синего и титруют смесь ионов кальция и магния до перехода окраски в точке эквивалентности из винно-красной в сиренево-фиолетовую. Содержание MgO вычисляют, зная объемы титранта комплексона

III, затраченные на титрование суммы оксидов (V' , мл) и на титрование оксида кальция (V , мл) (см. *предыдущую работу*).

**Расчет содержания оксида магния
в силикатном материале**

$$x(\text{MgO}) = T_{\text{ЭДТА/MgO}}(V' - V) \cdot 100 \cdot 100 \cdot 5 \cdot 5 / a(100 - W), \%$$

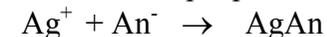
где $T_{\text{ЭДТА/MgO}}$ - титр раствора комплексона III по MgO, г/мл; V' - объем раствора комплексона III, израсходованный на титрование смеси ионов кальция и магния, мл; V - объем раствора титранта, израсходованный на титрование ионов кальция в предыдущей работе (см. **Определение CaO в цементе комплексометрическим титрованием**); 5 и 5 - коэффициенты разбавления; a - исходная навеска силикатного материала, г; W - гигроскопическая влага в силикатном материале, %.

IV. ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

IV.1. АРГЕНТОМЕТРИЯ

IV.1.1. Характеристика метода

Аргентометрический метод объемного анализа основан на применении в качестве осадителя стандартного раствора, содержащего ионы серебра:



Стандартные растворы. Для определения анионов применяют нитрат серебра, а для определения катионов серебра - хлорид натрия.

Аргентометрическим методом пользуются в основном при количественном определении галогенид-ионов и ионов серебра.

Определение конечной точки титрования. В методе аргентометрии применяют как индикаторные, так и безиндикаторные способы определения точки эквивалентности.

Индикаторный способ. В качестве индикатора используется раствор хромата калия (*метод Мора*).

Применяемый в методе осаждения индикатор не должен изменять цвет до тех пор, пока определяемые ионы полностью не перейдут в осадок. Этому условию может удовлетворять такой индикатор, который образует с ионами титрованного раствора окрашенный осадок, отличающийся большей растворимостью, чем растворимость основного осаждаемого вещества. Индикатор должен быть достаточно чувствительным по отношению к ничтожно малому избытку нитрата серебра. Таким условиям более или менее удовлетворяют хроматы и арсенаты щелочных металлов.

Наиболее широко в аналитической практике применяют хромат калия с концентрацией примерно 0.02М. В действительности, для того чтобы заметить окраску хромата серебра, необходим некоторый избыток индикатора.

Метод Мора имеет ряд существенных недостатков:

1. Этот метод применим только для определения хлоридов и бромидов и неприменим для определения иодидов и роданидов, титрование которых сопровождается образованием коллоидных систем и адсорбцией, затрудняющих установление конечной точки титрования.

2. Метод нельзя применять в кислых и сильнощелочных средах. В кислых средах хромат переходит в дихромат, который образует с Ag^+ красный осадок, растворимый в кислоте. В сильнощелочной же среде образуется оксид и гидроксид серебра. **Поэтому значения pH раствора должны быть в интервале от 6.5 до 10.** В присутствии солей аммония величина pH раствора должна быть в пределах 6.5 - 7.2.

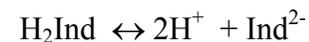
3. Ионы, образующие с ионами индикатора осадки хроматов (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} и др.), мешают титрованию по **методу Мора**. Это можно заключить из сравнения растворимости соответствующих хроматов $P(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $P(\text{BaCrO}_4) = 1.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $P(\text{PbCrO}_4) = 1.3 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

4. По методу Мора нельзя титровать окрашенные растворы, маскирующие окраску хромата серебра в точке эквивалентности.

5. Титрованию по этому методу мешают также многие анионы (S^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и др.), образующие с ионами серебра малорастворимые соединения.

IV.1.2. Адсорбционные индикаторы

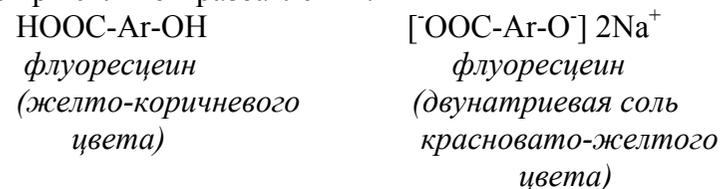
Образование коллоидов и сопутствующие этому процессу явления используют в количественном анализе. На использовании коллоидных свойств галогенидов серебра основано применение так называемых **адсорбционных индикаторов**. Адсорбционные индикаторы представляют собой органические соединения, являющиеся слабыми кислотами, диссоциирующими согласно уравнению:



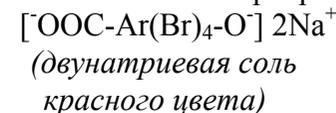
Анионы этих индикаторов, адсорбируясь на поверхности положительно заряженных коллоидных частиц, выпадающих в процессе титрования осадков, вызывают изменение цвета поверхности этих осадков. Если изменение цвета происходит вблизи точки эквивалентности, то можно использовать такие адсорбционные индикаторы для установления конца титрования.

Наиболее известными представителями этого класса органических соединений являются **эозин и флуоресцеин**.

Водно-щелочные растворы двуназатриевой соли флуоресцеина окрашены в красновато-желтый цвет, отличающийся интенсивной флуоресценцией, которая сохраняется даже при сильном разбавлении:



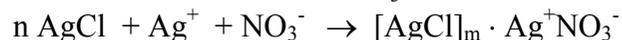
Эозин представляет собой тетрабромфлуоресцеин:



При титровании, например, ионов хлора, стандартным раствором нитрата серебра образуется осадок AgCl . Частицы осадка хлорида серебра адсорбируют на своей поверхности ионы хлора с образованием $[\text{AgCl}]_m \cdot n\text{Cl}^-$. Адсорбция ионов хлора наблюдается до тех пор, пока в титруемом растворе находятся свободные ионы Cl^- . Поэтому, если в титруемый раствор добавить флуоресцеин, индикатор не будет изменять окраски, пока в растворе имеется избыток ионов Cl^- . Это можно объяснить тем, что окрашенные анионы индикатора, несущие отрицательные заряды, не адсорбируются

ся отрицательно заряженными коллоидными частицами осадка.

При осаждении галогенидов серебра в момент достижения точки эквивалентности при самом незначительном избытке нитрата серебра осадок AgHal адсорбирует избыток Ag^+ - ионов и вместе с ними NO_3^- - ионы:



Так как NO_3^- - ионы не образуют ни с одним из ионов, входящих в состав осадка, малорастворимое соединение, то они не очень прочно удерживаются частицами $[\text{AgCl}]_m \cdot n\text{Ag}^+$ и склонны замещаться другими анионами, способными сильнее адсорбироваться осадком. Поэтому коллоидные частицы, теперь уже несущие положительные заряды, адсорбируют интенсивно окрашенные анионы индикатора. При этом осадок окрашивается в розово-красный цвет, что служит сигналом для прекращения дальнейшего титрования раствора хлорида.

В случае прибавления избытка Cl^- - ионов к раствору, в котором взмучен розово-красный осадок, образуемый флуоресцеином $[\text{AgCl}]_m \cdot n\text{Ag}^+$, ионы серебра, адсорбированные на поверхности осадка AgCl , образуют дополнительное количество AgCl . Избыток Cl^- - ионов адсорбируется AgCl с образованием $[\text{AgCl}]_m \cdot n\text{Cl}^-$. При этом розово-красная окраска осадка исчезает. Бромиды и иодиды титруют в присутствии эозина, который нельзя применять в качестве адсорбционного индикатора при титровании хлоридов, так как при титровании хлоридов нитратом серебра осадок краснеет до достижения конечной точки титрования.

Таким образом, *адсорбционные индикаторы вызывают изменение окраски не в растворе, а на поверхности коллоидного осадка, несущего положительный заряд.*

IV.1.3. Приготовление стандартного раствора хлорида натрия

Стандартный раствор хлорида натрия получают растворением точно известного количества химически чистого хлорида натрия в определенном объеме воды.

Установка титра ~0.1н. раствора

нитрата серебра по точной навеске хлорида натрия

Метод отдельных навесок. Для того, чтобы на титрование пошло не более 25 мл раствора, необходимо взять навеску:

$$a_{\text{NaCl}} = 58.443 \cdot 0.1 \cdot V / 1000 \text{ (г)}$$

где V - объем титранта, мл; 58.443 - молярная масса эквивалентов NaCl .

Высушенный хлорид натрия помещают во взвешенный бюкс, отвешивают на технических весах рассчитанную навеску этой соли, затем эту же навеску точно взвешивают на аналитических весах. Взятую навеску хлорида натрия осторожно высыпают в коническую колбу для титрования и обмывают бюкс 20-25 мл дистиллированной воды. Для параллельного титрования берут 3-4 отдельных навески.

Титр раствора нитрата серебра по хлориду натрия устанавливают методом прямого титрования в присутствии индикатора - хромата калия.

Для этого приготовленный раствор AgNO_3 наливают в бюретку, предварительно промытую дистиллированной водой и небольшим объемом раствора AgNO_3 . К навеске хлорида натрия в конической колбе, растворенной в 25 мл воды, прибавляют 1-2 мл 0,02 М раствора хромата калия и при энергичном перемешивании титруют раствором нитрата серебра, пока не появится не исчезающее красное окрашивание, сходное с окраской "свидетеля".

Метод пипетирования. Для приготовления 0,5л 0,1 н. раствора NaCl берут

$$a = 58.443 \cdot 0.1 / 2 = 2.922 \text{ г NaCl}$$

Во взвешенном бюксе предварительно отвешивают на технических весах рассчитанное количество хлорида на-

трия, затем точно взвешивают на аналитических весах. Навеску осторожно через воронку переносят в мерную колбу, смывают NaCl с воронки и бюкса дистиллированной водой и растворяют в малом количестве воды. После растворения навески раствор доливают водой до метки, закрывают мерную колбу пробкой и содержимое ее тщательно перемешивают.

Для титрования отбирают из мерной колбы 25 мл раствора NaCl, переносят в коническую титровальную колбу, добавляют 1-2 мл раствора индикатора K_2CrO_4 и медленно при непрерывном перемешивании титруют приблизительно 0.1 н. раствором $AgNO_3$. Титрование продолжают до тех пор, пока не появится исчезающее красное окрашивание, сходное с окраской “свидетеля”.

Определение повторяют три-четыре раза, причем результаты по крайней мере трех титрований не будут расходиться больше чем на 0.05 мл.

Расчет результатов титрования.

Титр раствора нитрата серебра $T(AgNO_3)$:

а) по навеске NaCl

$$T(AgNO_3) = \frac{\mathcal{E}(AgNO_3) \cdot a_{NaCl}}{\mathcal{E}_{NaCl}} \cdot V(AgNO_3)$$

б) методом пипетирования

$$T(AgNO_3) = \frac{\mathcal{E}(AgNO_3) \cdot T_{NaCl} \cdot V_{NaCl}}{\mathcal{E}_{NaCl} \cdot V(AgNO_3)}$$

где $\mathcal{E}(AgNO_3)$ и \mathcal{E}_{NaCl} - молярные массы эквивалентов нитрата серебра (169.9 г/моль) и хлорида натрия (58.44 г/моль); a_{NaCl} - навеска хлорида натрия, г (метод навесок); $V(AgNO_3)$ - объем титранта в точке эквивалентности, мл; T_{NaCl} - титр приготовленного раствора хлорида натрия (г/мл); V_{NaCl} - аликвотный объем раствора хлорида натрия, мл.

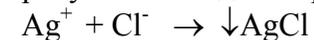
Поправка на индикатор. На практике на титрование расходуют некоторый избыток $AgNO_3$ для того, чтобы стал заметен красный осадок хромата серебра. При титровании сильно разбавленных растворов ошибка, вызываемая перетитрованием, возрастает и достигает недопустимых преде-

лов. Поэтому при титровании сильно разбавленных растворов проводят “холостой” опыт и находят поправку на индикатор. Для этого берут такое же количество раствора индикатора, которое используется при установке титра $AgNO_3$, разбавляют его 50 мл воды и титруют раствором $AgNO_3$ до тех пор, пока не появится исчезающее красное окрашивание, сходное с окраской, которую принял титруемый раствор определяемого вещества в конце титрования.

Количество стандартного раствора, расходуемое на титрование индикатора в “холостом” опыте, не должно превышать 0.03 мл. Найденную поправку на индикатор вычитают из объема стандартного раствора (титранта) $AgNO_3$, пошедшего на титрование галогенида.

IV.1.4. Определение ионов хлора в техническом хлориде натрия по методу Мора

Определение ионов хлора в растворимых хлоридах основано на прямом титровании навески анализируемого вещества или его раствора стандартным (титрованным) раствором $AgNO_3$ в присутствии индикатора - хромата калия:



Рассчитанную навеску технического хлорида натрия или его раствор переносят в мерную колбу, доводят объем водой до метки и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 25 мл полученного раствора и титруют в присутствии K_2CrO_4 точно так же, как описано при установке титра раствора $AgNO_3$.

Если исходят из кристаллического продукта, то вычисляют процентное содержание (массовую долю) NaCl или Cl^- -ионов в пробе. Если для анализа дан раствор хлорида натрия, то рассчитывают содержание в нем Cl^- -ионов или NaCl в граммах.

Расчеты

1. а) по титру титранта (метод пипетирования)

$$g_{\text{NaCl}} = [\text{Э}_{\text{NaCl}} T(\text{AgNO}_3) V(\text{AgNO}_3) / \text{Э}(\text{AgNO}_3)] (V_k / V_{\text{пип}}), \text{ г}$$

б) по нормальности AgNO_3 (метод пипетирования)

$$g_{\text{NaCl}} = [\text{Э}_{\text{NaCl}} N(\text{AgNO}_3) V(\text{AgNO}_3) / 1000] (V_k / V_{\text{пип}}), \text{ г}$$

2. а) по титру титранта (определение NaCl методом отдельных навесок)

$$g_{\text{NaCl}} = [\text{Э}_{\text{NaCl}} T(\text{AgNO}_3) V(\text{AgNO}_3) / \text{Э}(\text{AgNO}_3)] (100 / a_{\text{NaCl}}), \%$$

б) по нормальности титранта (метод отдельных навесок NaCl)

$$g_{\text{NaCl}} = [\text{Э}_{\text{NaCl}} N(\text{AgNO}_3) V(\text{AgNO}_3) / 1000] (100 / a_{\text{NaCl}}), \%$$

Здесь: Э_{NaCl} и $\text{Э}(\text{AgNO}_3)$ - эквивалентные массы хлорида натрия (58.44 г/моль) и нитрата серебра (169.9 г/моль); $N(\text{AgNO}_3)$ и $T(\text{AgNO}_3)$ - нормальность и титр раствора хлорида серебра (моль/л и г/мл); $V(\text{AgNO}_3)$ - объем титранта в точке эквивалентности (конечной точке титрования), мл; V_k и $V_{\text{пип}}$ - объемы колбы и пипетки (в методе пипетирования), мл; a_{NaCl} - навеска технического хлорида натрия (в методе отдельных навесок), г.

IV.1.4.1. Определение хлоридов в природных водах методом Мора

Хлориды в природных и сточных водах могут быть определены в нейтральной среде титрованием раствором нитрата серебра в присутствии хромата калия. В момент эквивалентности раствор принимает красную окраску, характерную для хромата серебра.

Выполнение работы. В колбу вместимостью 250 мл наливают 100 мл предварительно отфильтрованной анализируемой природной или сточной воды, приливают 3 капли концентрированной азотной кислоты и немного кристаллического карбоната кальция, 3 капли 10%-ного раствора хромата калия. Затем приступают к титрованию 0.1н. раствором нитрата серебра до появления красноватой окраски, не исчезающей в течение 2-3 минут. Пусть V (мл) - объем титранта AgNO_3 в точке эквивалентности.

Расчет содержания хлорид-ионов

$$g(\text{Cl}^-) = 35.5 \cdot N(\text{AgNO}_3) \cdot V \cdot 1000 / V_1, \text{ мг/л}$$

где 35.5 - молярная масса эквивалента Cl^- ; $N(\text{AgNO}_3)$ - нормальность титранта, моль/л; V - объем титранта в точке эквивалентности, мл; V_1 - объем анализируемой воды, мл.

IV.1.4.2. Определение хлоридов в природных водах методом Карпентера-Фольгарда

Принцип метода. Хлориды, содержащиеся в известном объеме анализируемой воды, осаждаются в азотнокислой среде избытком титрованного раствора азотнокислого серебра.

Выполнение работы. В колбу вместимостью 250 мл приливают 100 мл анализируемой воды, затем избыток титрованного раствора 0.1н. раствора нитрата серебра. Пусть V (мл) - объем избытка раствора азотнокислого серебра.

К полученной смеси добавляют 5 мл концентрированной азотной кислоты и 2 мл квасцов (насыщенный раствор железо-аммониевых квасцов, обесцвеченных несколькими каплями концентрированной азотной кислоты). Приступают к титрованию этой смеси, содержащей избыток нитрата серебра, 0.1н. раствором тиоцианата калия (или аммония), тщательно перемешивая раствор в титровальной колбе, до появления устойчивой красной окраски. При этом V_1 (мл) - объем 0.1н. раствора титранта KSCN в точке эквивалентности.

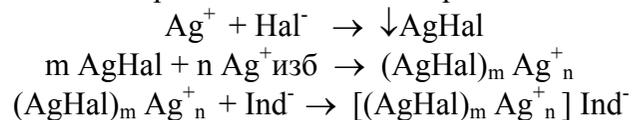
Расчет количества хлорида

$$g(\text{Cl}^-) = 35.5 \cdot (V - V_1) \cdot N_{\text{KSCN}} \cdot 1000 / V_2$$

где 35.5 - молярная масса эквивалентов хлорида; V - объем избытка нитрата серебра, мл; V_1 - объем титранта KSCN в точке эквивалентности, мл; N_{KSCN} - молярная концентрация титранта, моль/л; V_2 - объем анализируемой воды, мл (в данном случае 100 мл).

IV.1.5. Определение хлоридов по методу Фаянса

Метод Фаянса основан на прямом титровании галогенидов стандартным оттитрованным раствором AgNO_3 в присутствии адсорбционных индикаторов:



Титрование хлоридов в присутствии флуоресцеина проводят в нейтральной среде. При повышенной концентрации ионов водорода флуоресцеин, являющийся кислотой (Hind), слабо диссоциирует вследствие подавления его диссоциации кислотой. Поэтому концентрация Ind^- - ионов становится очень малой. В щелочном растворе осаждается Ag_2O . В умеренно кислой среде обычно титруют в присутствии других индикаторов: дихлорфлуоресцеина и эозина. Титрование в кислых средах выгодно отличается от титрования в нейтральных растворах, так как дает возможность вести определение в присутствии гидролизующихся солей, разлагающихся водой с образованием осадков гидроксидов и оксихлоридов (Al^{3+} , Fe^{3+} и др.).

Рассчитанную навеску хлорида натрия количественно переносят в мерную колбу и растворяют в небольшом объеме воды. После полного растворения навески доводят объем раствора до метки и тщательно перемешивают. Если анализируют **готовый раствор**, то операции расчета и растворения навески не проводят. В этом случае пробу анализируемого раствора просто разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе до метки и перемешивают. Для определения хлорида отбирают аликвотные части исследуемого раствора (обычно по 25 мл), переносят их в конические титровальные колбы, прибавляют по 5 капель раствора флуоресцеина и титруют стандартным (оттитрованным) раствором нитрата серебра при непрерывном перемешивании.

По мере прибавления по каплям раствора AgNO_3 титруемая смесь мутнеет. Вблизи точки эквивалентности на-

блюдается частичная коагуляция коллоидного осадка AgCl . В этот момент титрование проводят более внимательно и осторожно, тщательно перемешивая содержимое колбы. Титрование заканчивают, когда белый осадок AgCl окрашивается в красный цвет. Титрование проводят 3-4 раза и, получив три сходящихся результата, вычисляют результаты анализа.

Расчеты

1. Если взята навеска хлорида натрия:

$$g_{\text{NaCl}} = [\text{Э}_{\text{NaCl}} N(\text{AgNO}_3) V(\text{AgNO}_3) / 1000] \cdot (V_k / V_{\text{пип}}) (100 / a_{\text{NaCl}}), \%$$

2. Если дан готовый раствор:

$$g_{\text{NaCl}} = [\text{Э}_{\text{NaCl}} N(\text{AgNO}_3) V(\text{AgNO}_3) / 1000] \cdot (V_k / V_{\text{пип}}), \%$$

Здесь: Э_{NaCl} и $\text{Э}(\text{AgNO}_3)$ - эквивалентные массы хлорида натрия (58.44 г/моль) и нитрата серебра (169.9 г/моль); $N(\text{AgNO}_3)$ и $T(\text{AgNO}_3)$ - нормальность и титр раствора хлорида серебра (моль/л и г/мл); $V(\text{AgNO}_3)$ - объем титранта в точке эквивалентности (конечной точке титрования), мл; V_k и $V_{\text{пип}}$ - объемы колбы и пипетки (в методе пипетирования), мл; a_{NaCl} - навеска технического хлорида натрия, г.

IV.2. РОДАНОМЕТРИЯ

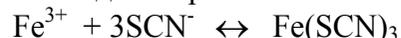
IV.2.1. Характеристика метода

Роданометрический метод (*метод Фольгарда*) объемного анализа основан на применении в качестве осадителя титрованного раствора, содержащего SCN^- -ионы:



Титрование проводят в присутствии индикатора - ионов железа (III). Определение ведется следующим образом. К анализируемому раствору, содержащему, например Ag^+ , приливают по каплям из бюретки стандартный раствор NH_4SCN . При этом образуется осадок AgSCN .

Образование осадка продолжается до тех пор, пока к исследуемому раствору не будет прибавлено достаточное количество титранта, эквивалентное содержанию Ag^+ в анализируемом растворе. Лишняя капля раствора титранта NH_4SCN , прибавленная после достижения конечной точки (точки эквивалентности), вызывает появление кроваво-красного окрашивания вследствие взаимодействия ионов титранта с ионами индикатора:



Для определения галогенидов и других анионов в качестве стандартных (титрованных) растворов применяют нитрат серебра и роданид аммония.

В отличие от метода Мора, метод Фольгарда обладает рядом преимуществ:

1. Роданометрический метод применим для определения хлоридов, бромидов, иодидов, роданидов и ионов серебра;

2. Метод применим для титрования кислых растворов, так как осадок AgSCN нерастворим в кислотах. Это преимущество существенно при анализе серебряных сплавов, которые растворяют в кислотах, а также при количественном определении галогенидов в сильноокислых средах, так как галогениды в указанных растворах нельзя титровать по методу Мора или в присутствии адсорбционных индикаторов;

3. Другие ионы (Ba^{2+} , Pb^{2+} и др.), мешающие определению по методу Мора, в большинстве случаев не мешают определению по методу Фольгарда.

IV.2.2. Приготовление 0.1 н. раствора роданида аммония

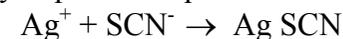
Раствор NH_4CNS точной концентрации по навеске вещества приготовить нельзя, так как NH_4CNS гигроскопичен. Поэтому сначала готовят приблизительно 0.1н. раствор, а затем уже устанавливают титр этого раствора NH_4CNS по стандартному раствору AgNO_3 .

Для приготовления 1 л 0.1 н. раствора роданида аммония необходима [Э(NH_4CNS) = 76.120] следующая навеска реактива:

$$a(\text{NH}_4\text{CNS}) = 76.120 \cdot 0.1 = 7.612 \text{ г}$$

Отвешивают на технических весах во взвешенном бюксе рассчитанное количество роданида аммония. Затем осторожно переносят навеску через воронку в склянку емкостью 1 л, туда же наливают отмеренное мерным цилиндром необходимое количество дистиллированной воды. Содержимое склянки тщательно перемешивают и затем приступают к установке титра полученного раствора по стандартному раствору AgNO_3 .

Установку титра раствора роданида аммония по нитрату серебра проводят в присутствии индикатора - железо-аммонийных квасцов $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, отличающихся от других солей железа (III) наименьшей склонностью к гидролизу. При этом протекают следующие реакции:



Бюретку заполняют раствором роданида аммония. В коническую колбу помещают 25 мл ранее приготовленного титрованного раствора нитрата серебра известной концентрации, к которому прибавляют две капли концентрирован-

ной азотной кислоты и 1 мл насыщенного раствора индикатора. Титрование ведут при энергичном перемешивании. По мере приливания к титруемому раствору AgNO_3 стандартного раствора NH_4SCN появляется красное окрашивание, исчезающее при помешивании содержимого титровальной колбы. Незадолго до достижения точки эквивалентности цвет раствора переходит в оранжево-красный. В точке эквивалентности раствор приобретает коричнево-красный оттенок. На этом титрование заканчивают и приступают к расчету результатов анализа.

Поправку на индикатор определяют “холостым” опытом (как было показано в работе “Установка титра 0.1 н. раствора нитрата серебра по точной навеске хлорида натрия” в разделе “Поправка на индикатор”).

Расчет титра и нормальности раствора NH_4SCN

1. По титру раствора AgNO_3

$$T(\text{NH}_4\text{SCN}) = \frac{\text{Э}(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot T(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{\text{Э}(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})}$$

$$N(\text{NH}_4\text{SCN}) = 1000 \cdot T(\text{NH}_4\text{SCN}) / \text{Э}(\text{NH}_4\text{SCN})$$

2. По нормальности раствора AgNO_3

$$N(\text{NH}_4\text{SCN}) = N(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) / V(\text{NH}_4\text{SCN})$$

$$T(\text{NH}_4\text{SCN}) = N(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot \text{Э}(\text{NH}_4\text{SCN}) / 1000$$

где $T(\text{NH}_4\text{SCN})$ и $T(\text{AgNO}_3)$ - титры растворов роданида аммония и нитрата серебра (г/мл); $\text{Э}(\text{AgNO}_3)$ и $\text{Э}(\text{NH}_4\text{SCN})$ - молярные массы эквивалентов нитрата серебра (169.9 г/моль) и роданида аммония (76.120 г/моль); $V(\text{AgNO}_3)$ - объем титруемого вещества (аликвотный объем титруемого раствора $V_{\text{пил}}$), мл; $V(\text{NH}_4\text{SCN})$ - объем титранта в точке эквивалентности, мл.

IV.2.3. Определение ионов хлора

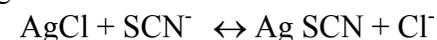
в растворимых хлоридах по методу Фольгарда

Определение Cl^- - ионов по методу Фольгарда основано на применении метода обратного титрования. Хло-

рид-ионы сначала осаждают определенным объемом стандартного раствора AgNO_3 , взятого с избытком. Затем оттитровывают не вступивший в реакцию с хлоридом избыток AgNO_3 стандартным раствором NH_4SCN в присутствии железо-аммонийных квасцов в качестве индикатора. По разности результатов двух титрований определяют объем раствора AgNO_3 , израсходованного на осаждение Cl^- - ионов. Таким образом, последовательно протекают три реакции:



Однако в тот момент, когда избыток Ag^+ будет оттитрован роданидом, избыток SCN^- вступает, кроме того, в реакцию с AgCl :



Так как роданид серебра ($\text{PP}_{\text{AgSCN}} = 10^{-12}$) менее растворим, чем хлорид серебра ($\text{PP}_{\text{AgCl}} = 1.7 \cdot 10^{-10}$), то указанное равновесие сдвигается слева направо.

В момент равновесия отношение $[\text{Cl}^-] / [\text{SCN}^-]$ равно отношению $\text{PP}_{\text{AgCl}} / \text{PP}_{\text{AgSCN}}$:

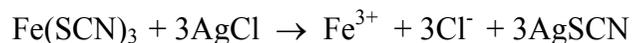
$$[\text{Cl}^-] / [\text{SCN}^-] = \text{PP}_{\text{AgCl}} / \text{PP}_{\text{AgSCN}} = 1.7 \cdot 10^{-10} / 10^{-12} = 170$$

т.е. равновесие устанавливается тогда, когда величина $[\text{SCN}^-]$ станет в 170 раз меньше величины $[\text{Cl}^-]$. В момент равновесия

$$[\text{Cl}^-] = (\text{PP}_{\text{AgCl}})^{1/2} = (1.7 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Следовательно, в точке эквивалентности при избытке SCN^- и установившемся равновесии $[\text{SCN}^-] = 1.3 \cdot 10^{-5} / 170 = 8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$.

Таким образом, равновесие установится тогда, когда практически весь избыток SCN^- вступит в реакцию двойного обмена с AgCl . Поэтому конечную точку титрования трудно заметить, так как появившееся розово-красное окрашивание, вызываемое образованием $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, быстро исчезает вследствие реакции:



Для предупреждения этой реакции применяют различные способы. Наиболее эффективно отделение осадка AgCl фильтрованием. При этом Cl⁻ -ионы осаждают избытком раствора AgNO₃ в мерной колбе, доводят объем раствора до метки, смесь взбалтывают 5-10 мин и отфильтровывают по частям через сухой фильтр. Первые порции фильтрата отбрасывают. Аликвотные части фильтрата (25 мл из 250 мл) титруют роданидом аммония.

Для проведения анализа по методу Фольгарда готовят 250 мл ~0.1 н. раствора NaCl, навеску вычисляют по формуле:

$$a = 58.443 \cdot 0.1 \cdot 250 / 1000 = 1.4612 \text{ г NaCl}$$

Рассчитанную навеску хлорида натрия осторожно переносят в мерную колбу и тщательно смывают остатки NaCl с бюкса и воронки дистиллированной водой. Сначала навеску растворяют в небольшом количестве воды, а затем наполняют мерную колбу до метки, закрывают пробкой и содержимое колбы тщательно перемешивают. Титрованные растворы нитрата серебра и роданида аммония помещают в две различные бюретки. Отбирают из мерной колбы в коническую титровальную колбу аликвотный объем раствора хлорида натрия, добавляют 2 капли азотной кислоты, 1 мл раствора индикатора и прибавляют отмеренный избыток раствора нитрата серебра (50 мл). Затем приступают к титрованию полученной смеси титрованным раствором роданида аммония до появления красного окрашивания раствора. Определение повторяют еще 2-3 раза.

В случае необходимости выпавший осадок отфильтровывают и ведут определение, как описано выше.

Расчеты

1. Количество NaCl во взятой навеске по нормальности нитрата серебра и роданида аммония:

$$g_{\text{NaCl}} = \mathcal{E}_{\text{NaCl}} [\text{N}(\text{AgNO}_3) \text{V}(\text{AgNO}_3) - (\text{NH}_4\text{SCN}) \text{V}(\text{NH}_4\text{SCN})] /$$

$$/(\text{V}_k / \text{V}_{\text{NaCl}}), \text{ г}$$

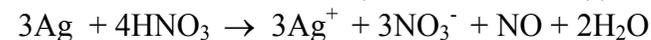
2. Количество хлорида натрия в пробе в %:

$$g_{\text{NaCl}} (\%) = g_{\text{NaCl}} \cdot 100 / a_{\text{NaCl}}$$

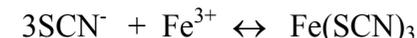
где $\mathcal{E}_{\text{NaCl}}$ - эквивалентная масса хлорида натрия (моль/л); $\text{N}(\text{AgNO}_3)$ и $\text{N}(\text{NH}_4\text{SCN})$ - нормальности растворов нитрата серебра и роданида аммония (моль/л); $\text{V}(\text{AgNO}_3)$ - объем раствора нитрата серебра, добавленного в избытке для обработки хлорида натрия, мл; $\text{V}(\text{NH}_4\text{SCN})$ - объем титранта в точке эквивалентности при обратном титровании избытка хлорида серебра, мл; V_k - объем колбы с растворенной пробой хлорида натрия, мл; V_{NaCl} - аликвотный объем раствора хлорида натрия, мл; a_{NaCl} - навеска хлорида натрия, г.

IV.2.4. Определение серебра в сплавах

Метод основан на растворении навески сплава серебра в азотной кислоте и последующем титровании азотнокислого раствора 0.1н. раствором роданида аммония в присутствии железо-аммонийных квасцов в качестве индикатора:



При избытке SCN^- - ионов:



Рассчитанную навеску сплава (примерно 1-2 г) отвешивают на часовом стекле сначала на технических, а затем на аналитических весах, помещают ее в фарфоровую чашку и растворяют в 5 мл умеренно разбавленной азотной кислоты. Во время растворения чашку накрывают часовым стеклом, помещенным на стеклянный треугольник. Растворение ведут при нагревании на водяной бане в вытяжном шкафу. После растворения сплава содержимое чашки выпаривают до полного удаления окислов азота, затем разбавляют 20 мл дистиллированной воды и фильтруют в мерную колбу емкостью 250 мл. Фильтр тщательно промывают водой. Объем раствора доводят дистиллированной водой до метки и содержимое колбы перемешивают.

Следует иметь в виду, что в присутствии продуктов восстановления азотной кислоты (оксидов азота и азотистой кислоты) титрование приводит к искаженным результатам вследствие окисления SCN^- и образования окрашенного в красный цвет продукта взаимодействия HNO_2 с NH_4SCN . Поэтому удаление оксидов азота необходимо проводить очень тщательно.

Для титрования отбирают пипеткой из мерной колбы аликвотное количество полученного раствора, помещают в коническую колбу, добавляют 1 мл индикатора и титруют роданидом аммония до появления не исчезающего красного окрашивания. Определение заканчивают при получении трех сходящихся результатов.

В присутствии в анализируемом сплаве меди титруемый раствор окрашивается в синий цвет. Поэтому для более точного определения серебра применяют “свидетель”.

Расчеты

1. Количество серебра во взятой навеске по нормальности роданида аммония:

$$g_{Ag} = [E_{Ag} N(NH_4SCN) V(NH_4SCN) / 1000] (V_k / V(AgNO_3)), g$$

2. Количество серебра в пробе в %:

$$g_{Ag}(\%) = g_{Ag} \cdot 100 / a_{сплыва}$$

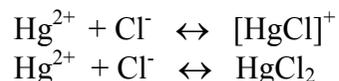
где E_{Ag} - эквивалентная масса серебра (107.87 г/моль); $N(NH_4SCN)$ - нормальность раствора роданида аммония (моль/л); $V(NH_4SCN)$ - объем титранта роданида аммония в точке эквивалентности, мл; V_k - объем колбы с растворенным сплавом серебра, мл; $V(AgNO_3)$ - аликвотный объем раствора, содержащего серебро, мл; $a_{сплыва}$ - навеска сплава, содержащего серебро, г.

IV.3. МЕРКУРИМЕТРИЯ

IV.3.1. Характеристика метода

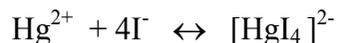
Меркуриметрический метод объемного анализа основан на применении в качестве титрованного раствора солей окисной ртути (ртути-ионов).

При взаимодействии Hg^{2+} с хлоридами, бромидами, цианидами, роданидами образуются слабодиссоциированные соединения, например:



После достижения точки эквивалентности, когда титруемые ионы галогенов полностью прореагируют с ионами ртути (II), в титруемом растворе появляются избыточные Hg^{2+} - ионы, которые обнаруживают при помощи соответствующего индикатора, образующего с Hg^{2+} - ионами характерные соединения.

При титровании иодидов образуется устойчивый комплекс:



В этом случае конечную точку титрования устанавливают по образованию не исчезающей мути красного осадка иодида оксидной ртути:

$\text{Hg}^{2+} + [\text{HgI}_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Hg}[\text{HgI}_4]$ или 2HgI_2
появляющейся вблизи точки эквивалентности.

В качестве стандартных растворов для определения галогенидов, цианидов и роданидов применяют нитрат или перхлорат оксидной ртути, а для определения ионов хорошо диссоциирующих солей ртути - роданид аммония.

В качестве индикаторов применяют нитропруссид натрия, дающий бесцветный осадок с Hg^{2+} ; дифенилкарбазон, образующий синий осадок; β -нитрозо- α -нафтол, внутрикомплексное соединение которого с Hg^{2+} красного цвета. Также было предложено применять нитрозооксид в смеси с красителем кислотным синим антрахиноновым. Такой индикатор, который называется *гидрон III*, при избытке галогенидов окрашен в зеленый цвет, переходящий в красный при избытке Hg^{2+} . Индикатор позволяет работать с растворами до 0.0025 н. Hg^{2+} и определять, например, 0.03 мг хлоридов в 10 мл титруемого раствора.

Меркуриметрический метод широко применяется благодаря некоторым преимуществам по сравнению с аргентометрическими методами.

1. Меркуриметрический метод позволяет вести прямое определение анионов в кислой среде.

2. Этот метод применяется не только для определения галогенидов, цианидов и роданидов, но и для определения ионов окисной ртути.

3. Многие ионы, мешающие определению по методу Мора и Фольгарда, не оказывают влияния на точность определений с помощью нитрата или перхлората окисной ртути.

4. Соединения ртути являются *менее дефицитными, чем соли серебра*, и легко регенерируются.

Однако меркуриметрический метод, так же как и некоторые другие методы, основанные на применении солей ртути, имеет весьма существенный недостаток: *соли ртути ядовиты, работа с ними требует большой аккуратности и применения необходимых мер предосторожности.*

IV.3.2. Приготовление 0.1н. раствора нитрата ртути (II)

Нитрат окисной ртути гигроскопичен, поэтому нельзя приготовить стандартный раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ растворением точной навески нитрата ртути (II). Обычно готовят сначала раствор нитрата ртути приблизительно требуемой концентрации, а затем устанавливают его титр по 0.1н. раствору NaCl.

В предварительно взвешенном бюксе отвешивают на технических весах около 17 г $\text{Hg}(\text{NO}_2)_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ для приготовления 1 л 0.1н. раствора. Навеску переносят через воронку в склянку или большую мерную колбу. Соль окисной ртути плохо растворима в воде, поэтому в склянку прибавляют 20 мл бн. азотной кислоты. Когда навеска растворится, то раствор доводят до требуемого объема дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Затем устанавливают титр раствора по установочному веществу.

IV.3.3. Установка титра раствора нитрата ртути

(II)

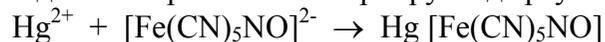
Установочными веществами для раствора нитрата окисной ртути могут быть хлориды, роданиды и т.п. вещества, образующие с Hg^{2+} малодиссоциированные соединения.

Приготовление растворов хлорида натрия и роданида аммония описано в предыдущих работах (“Роданометрия” и др.).

Установка титра по хлориду натрия

Титр раствора нитрата окисной ртути по хлориду натрия устанавливают методом прямого титрования в присутствии индикатора - нитропруссид натрия или дифенилкарбазона.

Для установки титра раствора нитрата окисной ртути пипеткой отбирают определенный объем титрованного раствора хлорида натрия, прибавляют 0.3 мл 10%-ного раствора нитропруссид натрия и титруют раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Титрование заканчивают, когда появляется исчезающая муть вследствие образования нитропруссид ртути:

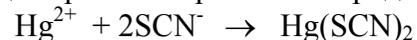


Если титрование ведут в присутствии дифенилкарбазона, то его заканчивают при появлении исчезающего синего окрашивания.

Установка титра по роданиду аммония

Установку титра нитрата ртути (II) по роданиду аммония можно проводить двумя способами.

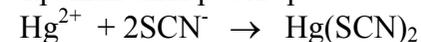
а) Для установки титра раствора нитрата ртути отбирают пипеткой в титровальную коническую колбу определенный объем ($V_{\text{пип}}$) устанавливаемого раствора, добавляют 5 мл разбавленного раствора соли железа (III) и титруют раствором NH_4SCN . Титрование заканчивают когда появляется исчезающее красное окрашивание роданида железа:



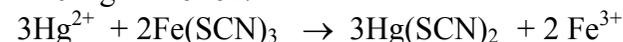
При избытке SCN^- - ионов:



б) Для установки титра раствора нитрата ртути отбирают пипеткой определенный объем титрованного раствора роданида аммония ($V_{\text{пип}}$), прибавляют 5 мл раствора соли железа (III) и титруют раствором нитрата ртути до исчезновения красного окрашивания раствора:



При избытке Hg^{2+} - ионов:



Расчеты

1) Расчет титра раствора нитрата ртути по титру и нормальности раствора хлорида натрия:

$$T[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = \mathcal{E}[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] \cdot T_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{NaCl}} / \mathcal{E}_{\text{NaCl}} \cdot V[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$$

$$N[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = 1000 \cdot T[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] / \mathcal{E}[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$$

$$N[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = N_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{NaCl}} / V[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$$

$$T[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = N[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] \cdot \mathcal{E}[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] / 1000$$

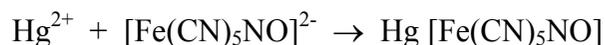
где T_{NaCl} (г/мл) и N_{NaCl} (моль/л) - титр и нормальность растворов хлорида натрия; V_{NaCl} - объем взятой пробы раствора хлорида натрия для титрования раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, мл; $\mathcal{E}[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ - молярные массы эквивалентов нитрата ртути (M/2), моль/л; $V[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ - объем титранта в точке эквивалентности, мл.

IV.3.4. Определение ионов хлора в воде меркуриметрическим методом

Определение ионов хлора меркуриметрическим методом основано на том же принципе, что и установка титра раствора нитрата ртути по хлориду натрия (см. “Установка титра раствора нитрата ртути”). Титрование ведут в присутствии индикатора *нитропруссид натрия* или *дифенилкарбазона*:



При избытке Hg^{2+} - ионов:



Для выполнения определения отбирают в титровальную коническую колбу 100 мл предназначенной для анализа воды, прибавляют 10 мл 2н. раствора химически чистой азотной кислоты и 1 мл 2%-ного раствора дифенилкарбазона. Полученную смесь титруют раствором нитрата ртути до появления сине-фиолетового окрашивания.

Расчеты

Количество хлорида в 100 мл анализируемой воды:

$$g_{\text{Cl}^-} = \{E_{\text{Cl}^-} \cdot N[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]/1000\} \cdot V[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2], \text{ г}$$

$$g_{\text{Cl}^-} = \{E_{\text{Cl}^-} \cdot T[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]\} \cdot V[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] / E[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$$

где E_{Cl^-} и $E[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ - эквивалентные массы хлорида и нитрата ртути, г/моль; $N[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ и $T[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ - нормальность (моль/л) и титр (г/мл) титранта; $V[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ - объем титранта в точке эквивалентности, мл.

IV.3.4.1. Определение хлоридов в природных водах титрованием нитратом ртути (II)

При пользовании данным методом хлориды также могут быть определены в кислой среде нитратом ртути в присутствии дифенилкарбазона в качестве индикатора.

Выполнение работы. В коническую титровальную колбу помещают 50 мл анализируемой, предварительно отфильтрованной, воды. Добавить 10 капель индикатора бромфенолового синего (0.005%-ный спиртовой раствор бромфенолового синего) и прилить 0.5н. раствор азотной кислоты до изменения окраски раствора в желтый цвет, при этом величина рН достигает 3-4 (объем раствора азотной кислоты при этом V мл).

Повторить то же самое для 49 мл дистиллированной воды, налитой в другую колбу, в которую приливают 1 мл эталонного (стандартного) 0.02н. раствора хлорида натрия и приступают к титрованию 0.5н. раствором азотной кислоты

до желтой окраски. Допустим, что объем израсходованного титранта - азотной кислоты равен V_1 (мл).

В дальнейшем в 2 конические колбы вместимостью 250 мл, в которые прилиты раствор свидетеля и анализируемая проба воды, еще приливают:

№	Реактивы	Свидетель	Проба
1.	0.02н. раствор NaCl, мл	1	0
2.	Анализируемая вода, мл	0	50
3.	Дистиллированная вода, мл	49	0
4.	0.5н. раствор HNO ₃ (с учетом объема кислоты в предварительных опытах), мл		
5.	Спиртовой (1%-ный) раствор дифенилкарбазона	V ₁ + 1 мл 10 капель	V + 1 мл 10 капель

Провести титрование в колбе со свидетелем 0.02н. раствором нитрата ртути из микробюретки (полумикробюретки) до фиолетовой окраски.

Второе титрование 0.02н. раствором нитрата ртути осуществляют в колбе с анализируемой пробой. По эквивалентным объемам титранта в каждой из колб (V₂ и V₃, мл) можно рассчитать содержание хлорид-ионов в мг в 1 л анализируемой воды:

$$g(\text{Cl}^-) = 35.5 \cdot N[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] \cdot V_3 \cdot 1000 / V_2 \cdot V_4$$

где V₄ - объем анализируемой воды, мл.

V. ВЕСОВОЙ АНАЛИЗ

V.1. Определение ионов железа (III)

Рассматриваемый метод количественного определения ионов железа (III) основан на получении осаждаемой формы $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при взаимодействии ионов железа с гидроксидом аммония



переводе осаждаемой формы при прокаливании в весовую форму Fe_2O_3



на последующем взвешивании весовой формы и пересчете весовой формы через аналитический множитель в железо.

При длительном прокаливании наблюдается частичное восстановление оксида железа:



Поэтому длительного прокалывания избегают. Но если восстановление все-таки произошло, то для окисления железа к Fe_3O_4 приливают 1-2 капли концентрированной азотной кислоты и нагревают на пламени горелки:



Во избежание гидролиза солей железа осаждение проводят в кислых растворах.

Условия для осаждения

1. Необходимым условием осаждения ионов железа Fe^{3+} раствором гидроксида аммония является обеспечение низкого значения pH раствора (pH = 2-3) и достаточно высокой температуры 80-90⁰С. Иногда растворы готовят из металлического железа растворением в соответствующей кислоте, поэтому раствор уже имеет кислую среду. В конце осаждения pH раствора имеет величину 8-9 (слабый запах аммиака).

2. В ходе работы может образоваться коллоидная система (о которой говорилось ранее), для ее предотвращения, а также для предупреждения коагуляции образующегося аморфного осадка в анализируемый раствор предварительно необходимо добавить коагулянт, обычно NH_4NO_3 .

3. Так как вместе с ионами железа могут соосаждаться другие катионы металлов в виде гидроксидов, то мешающие ионы должны быть предварительно удалены из анализируемого раствора. К соосаждаемым наряду с ионами железа катионам следует отнести катионы меди, кальция, цинка и т.д.

4. Вместе с ионами железа в аммиачной среде могут осаждаться и многие анионы (силикаты, фосфаты, бораты и др.), образующие нерастворимые соли катионов, и приводящие к двусмысленности полученных результатов.

5. Если учесть, что ионы железа (III) легко образуют прочные комплексы с органическими и неорганическими лигандами, то маскирующие таким образом ионы железа комплексообразующие вещества должны отсутствовать.

6. Для того, чтобы избежать возможных потерь железа в виде летучих его соединений при использовании промывной жидкости, содержащей, например, NH_4Cl , рекомендуется промывать осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ промывной жидкостью, содержащей NH_4NO_3 , а в конце осадок промывают небольшим объемом горячей дистиллированной воды.

Методика определения

Обычно для анализа получают раствор, содержащий неизвестное количество (в граммах) ионов железа. Если же для анализа дан концентрированный раствор, то его разбавляют в мерной колбе, далее для анализа пользуются аликвотным раствором. В большинстве случаев раствор бывает достаточно разбавленным, поэтому для осаждения исполь-

зуют весь раствор в химическом стакане вместимостью 150-200 мл.

Если анализируемый раствор свободен от мешающих ионам железа примесей, раствор подкисляют (если это необходимо, т.е. при $\text{pH} \approx 7$) азотной кислотой и нагревают до 80-90⁰С. К горячему раствору при непрерывном перемешивании осторожно приливают 10%-ный раствор NH_4OH до появления слабого запаха аммиака. Убедившись в полноте осаждения, к раствору с осадком приливают до 100 мл горячей дистиллированной воды и приступают к фильтрованию через беззольный фильтр с маркировкой “красная лента”. После фильтрования промывают жидкостью, содержащей наряду с небольшим количеством (до слабого запаха) аммиака 2%-ный раствор NH_4NO_3 . Промытый осадок рекомендуется подсушить в сушильном шкафу и влажным поместить в предварительно подготовленный и взвешенный тигель, затем приступают к прокаливанию в муфельной печи постепенно увеличивая температуру до 1000-1100⁰С.

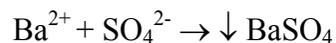
После прокаливании и небольшой выдержки в муфельной печи тигель с весовой формой Fe_2O_3 аккуратно переносят в эксикатор, заправленный каким-нибудь осушителем и после доведения температуры эксикатора до комнатной взвешивают тигель с определяемым веществом.

Приступают к расчетам (см.- **Расчеты в весовом анализе: “Химические методы анализа” - Теория химических методов анализа. Изд. ВСГТУ, Улан-Удэ, 2000 г.**).

V.2. Определение сульфат-ионов

I метод

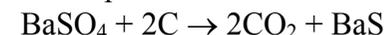
Определение сульфат-ионов основано на их взаимодействии с ионами бария с образованием малорастворимого мелкокристаллического осадка сульфата бария (осаждаемая форма):



Полученный осадок после фильтрования промывают, прокачивают, взвешивают на аналитических весах весовую форму (BaSO_4) и рассчитывают содержание (массу) сульфат-ионов (иногда - серы). Видно, что весовая форма идентична осаждаемой. Метод позволяет определить свободную или связанную серу в каменных углях, рудах, минералах. Свободную серу необходимо предварительно окислить до SO_4^{2-} .

При озолении фильтра и прокаливании осадка возможны нежелательные процессы:

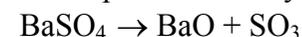
а) озоление - вероятно восстановление сульфата бария:



Для окисления сульфида до SO_4^{2-} требуется длительное нагревание осадка на воздухе:



б) прокачивание при слишком высокой температуре - вероятно термическое разложение сульфата бария:



Рассмотренные нежелательные процессы в последующем могут привести к искаженным результатам. Если все-таки BaS или BaO образовались, то иногда, в случае крайней необходимости, рекомендуется к ним добавить 2-3 капли серной кислоты и осторожно нагреть под тягой до полного разложения избытка кислоты, что обычно контролируется прекращением выделения паров SO_3 . Обработка серной кислотой также зачастую приводит к неверным результатам.

Условия осаждения сульфата бария

1. Реакцию осаждения сульфата бария проводят в кислой среде при $\text{pH} < 2$ при высокой температуре (почти при температуре кипения).

2. Мешающие анионы, выпадающие в осадок при подкислении раствора в виде соответствующих кислот, должны

быть предварительно удалены. Это анионы: SiO_3^{2-} , SnO_3^{2-} и другие.

3. В растворе могут находиться ионы, не осаждаемые ионами бария, но соосаждаемые с BaSO_4 (Fe^{3+} , Al^{3+} и другие). Поэтому эти посторонние ионы также должны быть предварительно удалены.

Расчет навески, содержащей сульфат-ионы

Если для анализа берут готовый раствор, содержащий анализируемые ионы, то его либо разбавляют в мерной колбе (концентрированный раствор) и для анализа в последующем берут аликвотные части, либо (если раствор достаточно разбавлен) работают со всем объемом раствора сразу.

Если для анализа дана некоторая соль, например, в виде Na_2SO_4 , то расчет навески проводят из следующих соображений: масса весовой формы обычно составляет примерно 0.3-0.5 г. Тогда навеска исходного вещества может быть рассчитана по следующей формуле:

$$a(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.3 \cdot 142.0/233.4 \approx 0.18-0.20 \text{ г}$$

Расчет количества осадителя при определении сульфат-ионов

Обычно сульфат-ионы осаждают примерно 1н. раствором $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Поэтому для расчета требуемого количества осадителя исходят из уравнения реакции:

$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \downarrow \text{BaSO}_4 + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$,
из которой видно, что

$$\begin{aligned} m(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) &= \\ &= m(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})/M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \\ &= 0.2 \cdot 244.4/142 \approx 0.35 \text{ г} \end{aligned}$$

В 1000 мл 1 н. раствора хлорида бария содержится 121.1 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, то 0.35 г его содержится в следующем объеме раствора V мл:

$$V = 0.35 \cdot 1000/121 \approx 3 \text{ мл}$$

Реальный объем раствора осадителя обычно превышает рассчитанный не менее, чем в 1.5 раза, т.е. ~ 5 мл.

Методика определения сульфат-ионов

Если для анализа берут сухую соль или любое другое соединение с сульфатом, то рассчитанную и взвешенную навеску сульфата (или анализируемый раствор с сульфат-ионами) переносят в стакан вместимостью 150-250 мл и растворяют в 50-100 мл дистиллированной воды и к полученному раствору приливают 2-3 мл 6 н. раствора хлороводородной кислоты. Нагревают содержимое этого стакана до $80-90^\circ\text{C}$. Исходный раствор осадителя (5 мл) предварительно разбавляют водой до 50 мл, также нагревают почти до кипения и *осторожно* приливают по каплям (непрерывно помешивая раствор стеклянной палочкой) к горячему раствору осаждаемого сульфата. Через некоторое время осадок выпадет на дно, а раствор над осадком просветлеет. Приступают к проверке полноты осаждения, приливая по стеклянной палочке 2-3 капли горячего раствора хлорида бария. Если помутнения раствора нет, то осаждение полное, а если же раствор мутнеет, то рекомендуется прилить еще 0.5-1.0 мл раствора осадителя и при необходимости процедуру повторить до полноты осаждения.

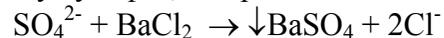
Для созревания осадка стакан с осаждаемой формой ставят на некоторое время на кипящую водяную баню (примерно 1.5-2 часа) или оставляют на несколько часов. После созревания осадка и его охлаждения приступают к фильтрованию через фильтр "синяя лента", сливая раствор по стеклянной палочке, стараясь не взмучивать раствор. После того, как из стакана вылит почти весь раствор, можно приступить к промыванию осадка жидкостью, содержащей примерно 20 мл дистиллированной воды, подкисленной соляной кислотой. Для этого осадок в стакане взмучивают палочкой, немного погодя сливают жидкость с осадка на фильтр. Прием промывания осадка повторяют 2-3 раза. По-

сле промывания осадка декантацией несколько раз осадок количественно переносят на фильтр. Частицы осадка, оставшиеся на дне и стенках стакана, удаляют протираaniem кусочками фильтровальной бумаги на палочке с резиновым наконечником, а в конце - протираанием палочки. Кусочек фильтровальной бумаги переносят также на фильтр с осадком. Дают жидкости полностью стечь с фильтра и содержимое фильтра вместе с воронкой обычно подсушивают в сушильном шкафу (как правило, в целях экономии учебного времени осадок не подсушивают). Затем фильтр осторожно снимают, складывают и помещают в предварительно подготовленный до постоянной массы и взвешенный тигель, который *осторожно*, с помощью тигельных щипцов, ставят в муфельную печь, нагретую до 700-800⁰С на 40-50 мин. После озоления и прокаливания в муфельной печи тигель также осторожно, с помощью тигельных же щипцов переносят в эксикатор и аккуратно его закрывают крышкой для охлаждения до комнатной температуры. Затем приступают к взвешиванию и расчетам количества (массы) сульфат-ионов (см. *Расчеты в весовом анализе: “Химические методы анализа” - Теория химических методов анализа. Изд. ВСГУТУ, Улан-Удэ, 2000 г.*).

V.3. Определение сульфат-ионов

II метод

Гравиметрическое определение сульфата выполняют, приливая раствор хлорида бария к анализируемому раствору, содержащему сульфат, с образованием белого осадка:



Осадок фильтруют, промывают, прокаливают и взвешивают. При возможны ошибки, вызванные соосаждением. Правильность и точность результатов зависит от различных условий эксперимента:

а) концентрации реагента;

- б) скорости осаждения;
- в) температуры;
- г) условий созревания осадка;
- д) условий прокаливания осаждаемой формы;
- е) природы неизбежно присутствующих в виде примесей ионов.

Соосаждение мешающих ионов

При соосаждении катионов и анионов в виде загрязнений они накапливаются на поверхности зародышей осадка, что приводит к окклюзии, в результате которой эти посторонние катионы и анионы внедряются в кристаллическую решетку осадка BaSO₄. Кроме того, туда же адсорбируется и вода, не удаляемая количественно даже при нагревании до 100⁰С. На поверхности осадка могут также адсорбироваться соли, имеющие общий с сульфатом бария ион. Нужно еще помнить и то, что адсорбированные соединения способны диссоциировать на ионы.

Растворимость сульфата бария незначительна, но при повышении температуры она увеличивается и нужно это учитывать, хотя отметим, что погрешность от использования горячей воды будет небольшой. Обычно осаждение проводят в присутствии разбавленного раствора HCl, в присутствии которой образуется более плотный и потому легко фильтрующийся осадок. Добавим, что присутствие хлороводородной кислоты предотвращает осаждение таких бариевых солей, как карбонаты и фосфаты. Кислотная среда в присутствии соляной кислоты, безусловно, приводит к некоторому увеличению растворимости сульфата бария, но установлено, что значительных потерь осадка не будет при применении даже 0.5 М HCl.

Мешающие катионы соосаждаются с сульфатом бария в виде сульфатов или гидросульфатов. При применении в качестве осадителя раствора соли бария преобладающим будет соосаждение катионов по сравнению с соосаждением

анионов, но при осаждении щелочного раствора сульфата подкисленным раствором хлорида бария преобладает процесс осаждения анионов.

Соосаждение солей щелочных металлов и сульфата аммония увеличивается с повышением их концентраций и уменьшается с увеличением скорости осаждения и времени созревания полученного осадка. Если определению сульфат-ионов мешает присутствие только достаточно больших концентраций ионов натрия, то присутствие даже незначительного количества ионов калия вызывает ошибки определения. Соосаждение сульфата аммония вследствие его разложения при прокаливании осадка при 800-1000⁰С приводит к заметным отрицательным ошибкам.

Почти все двухвалентные катионы в большей или меньшей мере соосаждаются с сульфатом бария. В присутствии ионов железа (III) из-за гидролиза его солей и образования положительно заряженных и хорошо адсорбируемых на поверхности отрицательно заряженной поверхности сульфата бария основных соединений железа обычно возникают ошибки в определениях. Ионы хрома (III) частично связывают сульфат-ионы в комплексное соединение, что также приводит к незначительным ошибкам из-за неполного осаждения сульфата бария.

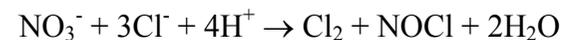
Для устранения мешающего действия этих или других ионов обычно предлагается два способа:

а) двух- и трехвалентные катионы связывают с этилендиаминотетрауксусной кислотой в достаточно прочное комплексное соединение;

б) анализируемый раствор с мешающими ионами предварительно пропускают через катионообменник.

Некоторые анионы вызывают ошибки из-за окклюзии. Установлено, что большая тенденция к окклюзии наблюдается у тех анионов, которые образуют менее растворимые бариевые соли (правило Панета-Фаянса-Гана).

Например, нитрат бария менее растворим, чем хлорид бария, поэтому нитрат сильнее хлорида соосаждается на сульфате бария. В связи с этим, нитрат, хлорат и другие анионы должны быть предварительно удалены тем или иным способом. Так, их можно удалить двух- или трехкратным выпариванием раствора досуха с концентрированной соляной кислотой:



Известны другие методы анализа сульфат-ионов. Например, вместо прокаливании и различных операций предлагалась методика, основанная на высушивании осадка, помещенного в керамический тигель, промывании его этанолом или эфиром. Промытый осадок рекомендуется подсушить воздухом 20-25 *мин*, затем выдерживают в эксикаторе 5-10 *мин* и взвешивают. При этом отмечается значительное сокращение продолжительности анализа (большая экспрессность), приводящее к повышению воспроизводимости определений.

Результаты модифицированного выше метода анализа неплохо согласуются с данными классического весового анализа серы: для образца пирита получено среднее содержание серы из нескольких определений 54.1% рассмотренным чуть выше методом и 54.0% - по классическому методу прокаливании осадка.

В общепринятой методике продолжительность анализа составляет несколько часов. Было найдено, что замораживание осадка смесью твердого CO₂ (сухого льда) с ацетоном в течение 15 мин и последующее оттаивание его водой при температуре 60-70⁰С в течение 15 *мин* оказывает такое же действие, как и продолжительное созревание осадка (что является, пожалуй, одним из важнейших процессов) при комнатной температуре. Этот метод применим для ускоренного созревания не только сульфата бария, но и

$MgNH_4PO_4$ и оксалатов тяжелых металлов. При этом время анализа сокращается до 2 часов по сравнению с 10-12 часами при гравиметрическом определении.

Большое влияние на скорость образования и роста осадка (кристаллов) $BaSO_4$, а также на скорость седиментации оказывает pH раствора, избыток осадителя (соли бария) и концентрация ионов бария и сульфата. Исследованиями было установлено, что кристаллы наиболее оптимальных (максимальных) размеров с наибольшей скоростью образуются при $pH = 3.0-3.5$.

Было показано, что высокие концентрации солей, образованных галогенидами и нитратами щелочных металлов, существенно мешают росту кристаллов сульфата бария даже при высокой степени пересыщения. Это обстоятельство, безусловно, нужно учитывать при выполнении анализа.

Методика определения

Если мешающие ионы присутствуют, то они могут быть удалены с помощью описанных выше методов. При использовании катионного обмена обычно применяют колонку диаметром 2 см и длиной 10 см с сильноокислым катионитом, промытым 4-5 М раствором HCl. Анализируемый раствор медленно пропускают через подготовленную колонку с катионитом. Если в анализируемом растворе также присутствуют ионы щелочных металлов, то разбавленный раствор осадителя, например, хлорида бария (10 мл 10%-ного раствора $BaCl_2$ разбавляют дистиллированной водой до 100 мл), нагревают до кипения и быстро приливают к анализируемому раствору, минимизируя тем самым соосаждение щелочных металлов.

Если анализируемый раствор сульфата был предварительно подкислен соляной кислотой, то раствор должен иметь $pH = 1.3-1.5$.

Ход анализа. Анализируемый раствор сульфата с содержанием ~ 0.3 г сульфатов разбавляют до 250 мл и приливают 2 мл концентрированной соляной кислоты. Раствор нагревают почти до кипения и при медленном помешивании приливают 10 мл 10%-ного раствора хлорида бария. После седиментации проверяют полноту осаждения, добавляя по каплям небольшой объем осадителя, после чего горячий раствор с осадком желательно оставить на 1.5-2 часа на горячей плитке.

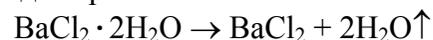
Раствор отделяют от осадка фильтрованием через бумажный фильтр, осадок промывают горячей водой, периодически отбирая пробу из фильтрата на присутствие хлорид-ионов реакцией с нитратом серебра. Промывание осадка продолжают до отрицательной реакции на хлорид-ион. Фильтр с осадком переносят в предварительно подготовленный и взвешенный до постоянной массы тигель и приступают к прокаливанию при температуре $800-900^{\circ}C$ в течение 1.5-2 часов. Через некоторое время тигель с весовой формой ($BaSO_4$) осторожно, с помощью тигельных щипцов, переносят в эксикатор и после охлаждения до комнатной температуры взвешивают на аналитических весах и приступают к расчетам (см. **Расчеты в весовом анализе: "Химические методы анализа" - Теория химических методов анализа. Изд. ВСГТУ, Улан-Удэ, 2000 г.**).

V.4. Определение кристаллизационной воды в соединении $BaCl_2 \cdot 2H_2O$

Известно, что кристаллизационная вода в соединениях прочно удерживается молекулами соли. Определение кристаллизационной воды в разлагаемых при нагревании кристаллогидратах основано на высушивании или даже прокаливании навески исходного образца до неизменной массы. Кристаллогидрат разлагается, выделяя воду.

Например, разложение кристаллогидрата хлорида бария происходит при температуре 105-125⁰С, а кристаллогидрата CuSO₄ · 5H₂O - в температурном режиме 210-220⁰С. Разность в массе вещества до и после высушивания или прокаливания приходится на массу кристаллизационной воды, содержащейся в известной навеске определяемого кристаллогидрата.

Уравнение соответствующей реакции для кристаллогидрата хлорида бария:



Для выполнения данной работы нужно подготовить бюкс. Его тщательно моют и выдерживают не менее 30 мин в сушильном шкафу, не закрывая бюкс крышкой, при температуре 105-120⁰С. Затем бюкс закрывают крышкой и помещают в эксикатор. Минут через 25-30, после остывания бюкса до комнатной температуры или температуры весовой комнаты, приступают к взвешиванию. Процедуру высушивания и взвешивания бюкса с крышкой повторяют до постоянной массы.

Рассчитанную навеску анализируемого вещества взвешивают на технических весах в бюксе, а затем уточняют на аналитических весах. Бюкс с навеской переносят в сушильный шкаф на 2 ч. При этом бюкс не закрывают крышкой, а ее ставят поперек отверстия. Через 2 ч бюкс с высушенной навеской переносят из сушильного шкафа в эксикатор, охлаждают до температуры весовой комнаты и взвешивают на аналитических весах. Высушивание и взвешивание повторяют, ставя бюкс в сушильный шкаф на 1 ч и охладив его в эксикаторе, до постоянной массы, т.е. до тех пор, пока кристаллизационная вода полностью не испарится. Подчеркнем, что результаты всех взвешиваний должны быть обязательно записаны в лабораторный журнал.

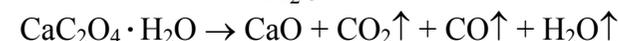
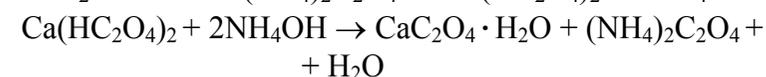
Расчеты приведены в разделе **“Расчеты в весовом анализе. Расчет результатов анализа при косвенном оп-**

ределении по методу отгонки” : “Химические методы анализа” - Теория химических методов анализа. Изд. ВСГТУ, Улан-Удэ, 2000 г.).

V.5. Определение содержания кальция в карбонате кальция

Определение кальция в карбонатных породах (мрамор, известняк, мел и др.) основано на растворении в кислоте определенной навески исходного карбоната, осаждении ионов кальция в виде CaC₂O₄ · H₂O и последующем прокаливании оксалата кальция до постоянной массы (CaO).

Соответствующие уравнения реакций:



Условия проведения реакции осаждения CaC₂O₄

1. Осаждение начинают при pH < 7 в растворе, подкисленном уксусной кислотой, в конце осаждения pH доводят до 6-6.5 или даже несколько больше 7 (слабо-аммиачная среда).

2. Нагревание способствует осаждению, поэтому раствор нагревают почти до температуры кипения.

3. Для получения крупнокристаллического осадка раствор реактива приливают по каплям. После достижения pH 6.5 или несколько больше 7 проверяют полноту осаждения с небольшим избытком осадителя.

4. Ионы бария и стронция также образуют малорастворимые осадки оксалатов, поэтому они должны быть предварительно удалены.

5. Присутствие сильных окислителей, окисляющих оксалат-ионы, нежелательно.

Методика определения

Рассчитанную навеску карбоната кальция переносят в стакан, приливают 5-7 *мл* дистиллированной воды и **осторожно** приливают небольшими порциями 6 н. раствор соляной кислоты, аккуратно и непрерывно помешивая раствор в стакане. После полного растворения навески содержимое стакана разбавляют 100 *мл* дистиллированной воды, нагревают до 70-80⁰С (до температуры горячего чая), приливают 1-2 капли раствора индикатора метилового оранжевого и медленно, по каплям, при непрерывном перемешивании приливают горячий 0.5 н. раствор оксалата аммония.

Расчет количества осадителя приведен ранее (**Расчет объема осадителя: см.: “Химические методы анализа”-Теория химических методов анализа. Изд. ВСГТУ, Улан-Удэ, 2000 г.**)

Приливают рассчитанное количество осадителя, затем по каплям приливают раствор аммиака до перехода розовой окраски раствора, вызываемой раствором индикатора метилового оранжевого в кислой среде, в желтую. После осаждения раствор с осадком оставляют на кипящей водяной бане в течение 1 часа. При этом осадок оседает на дно и можно проверить полноту осаждения добавлением 1-2 капель раствора осадителя. Если полнота достигнута, то прозрачную жидкость над осадком декантируют на фильтр. Для промывания осадка применяют разбавленный в 6-10 раз раствор оксалата аммония. Промывание заканчивают при отрицательной пробе на ионы хлора (отсутствие ионов хлора при добавлении смеси $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$).

Параллельно с этим готовят тигель, для этого его прокаливают и после охлаждения тщательно взвешивают сначала на технических, а затем на аналитических весах. Осадок с фильтром переносят в тигель, который помещают в муфельную печь и прокаливают при 1100-1200⁰С до постоянной массы.

Весовая форма СаО интенсивно поглощает влагу и диоксид углерода воздуха, поэтому при взвешивании тигля с СаО необходимо соблюдать ряд предосторожностей. Например, даже рекомендуется взвешивание охлажденного тигля с осадком проводить в предварительно взвешенном бюксе с крышкой.

Расчеты приведены в разделе **“Расчеты в весовом анализе” : “Химические методы анализа”-Теория химических методов анализа. Изд. ВСГТУ, Улан-Удэ, 2000 г.**)

V.6. Весовое определение кальция в сточных и природных водах

Содержание кальция в сточных и природных водах может быть определено, как и в предыдущей работе, гравиметрическим методом в форме оксалата в уксуснокислой среде. Осадок оксалата кальция после высушивания и прокаливания взвешивают.

Методика работы

В колбу отбирают 200 *мл* анализируемой воды, 10 *мл* насыщенного раствора хлорида аммония и 1 каплю раствора индикатора метилового оранжевого. Затем осторожно, по каплям, приливают концентрированную соляную кислоту до красно-оранжевой окраски и раствор аммиака до желтой окраски. При этом возможно образование осадка ионов железа, который отфильтровывают. К раствору добавляют небольшой избыток уксусной кислоты, затем 25 *мл* насыщенного раствора оксалата аммония. Содержимое колбы с осадком рекомендуется оставить на несколько часов (если это возможно, то до 24 ч) при комнатной температуре.

После фильтрования осадок промывают кипящей водой до нейтральной среды (или до появления желтой окраски). Воронку с фильтром и осадком подсушивают в сушильном шкафу при 110⁰С, затем фильтр с сухим осадком

переносят в предварительно подготовленный и взвешенный тигель и приступают к прокаливанию осадка в течение не менее 1 ч. После прокаливании тигель *осторожно*, с помощью муфельных щипцов, переносят в эксикатор с водоотнимающим агентом (натронная известь, CaCl₂ плавленный и т.д.), охлаждают до комнатной температуры (до температуры в весовой комнате) и взвешивают на технических, затем - на аналитических весах.

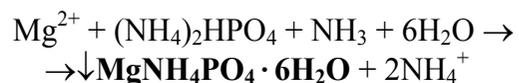
Содержание ионов кальция, выраженное в мг Са в 1 л анализируемой воды, рассчитывают по формуле:

$$g_{Ca} = a \cdot 0.701 \cdot 1000/V$$

где: V - объем анализируемой воды, мл; a - вес осадка (весовой формы) после прокаливании, мг; 0.701 - фактор пересчета СаО в Са.

V.7. Количественное определение содержания магния

Метод определения магния основан на осаждении ионов магния в результате взаимодействия с гидрофосфатом аммония в слабощелочной среде по следующему уравнению:

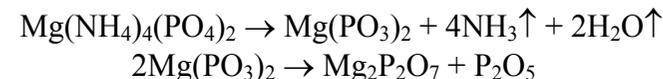


При прокаливании осаждаемой формы соединения MgNH₄PO₄ · 6H₂O образуется весовая форма - пирофосфат магния:



При этом может образоваться Mg(OH)₂, поэтому осаждение магний-аммоний фосфата ведут в присутствии солей аммония, хотя большой избыток аммониевых солей зачастую приводит к образованию соединения состава Mg(NH₄)₄(PO₄)₂, которое при прокаливании образует наряду с Mg₂P₂O₇ пентаоксид фосфора P₂O₅, приводящий к дву-

смысленности результатов анализа при определении содержания магния.



Осаждаемая форма MgNH₄PO₄ при промывании водой частично подвергается гидролизу, образуя гидрофосфат магния:



Для подавления гидролиза осадок промывают разбавленным раствором аммиака.

Условия проведения реакции осаждения MgNH₄PO₄.

1. Осаждение рекомендуется проводить при pH > 7.
2. Во избежание выпадения в щелочной среде аморфного осадка Mg(OH)₂, при осаждении MgNH₄PO₄ следует добавлять, как отмечалось выше, небольшой избыток хлорида аммония.
3. Нагревание раствора до 80-90⁰С, как это обычно бывает, благоприятствует образованию кристаллического осадка.
4. Раствор, содержащий MgNH₄PO₄, склонен к пересыщению. Поэтому для ускорения выпадения осадка рекомендуется потереть стеклянной палочкой о стенки колбы.

Методика определения содержания магния

Рассчитанную навеску соли магния или анализируемый раствор, содержащий соли магния, разбавляют в колбе в 100 мл воды, приливают 5 мл 6 н. раствора соляной кислоты, 2 капли индикатора метилового красного и заранее рассчитанное количество 10%-ного раствора гидрофосфата аммония. Затем медленно, по каплям, при постоянном перемешивании приливают концентрированный раствор аммиака до появления желтой окраски, свидетельствующей о величине pH = 6.4. Добавляют еще небольшой избыток (4-5

мл) раствора аммиака и оставляют колбу на несколько часов.

Перед фильтрованием проверяют полноту осаждения магния и осадок отфильтровывают через обеззоленный фильтр “синяя лента” (для фильтрования тонкодисперсных осадков со скоростью примерно 10 мл/мин), промывают 2.5%-ным раствором аммиака. Промывание осадка заканчивают, как в предыдущей работе, при отрицательной пробе на ионы хлора (проба, содержащая смесь $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$).

Воронку с промытым осадком помещают в сушильный шкаф на некоторое время, затем переносят в предварительно подготовленный тигель с постоянной массой и озольют в муфельной печи при 1000-1100⁰С. Операцию прокаливания и взвешивания повторяют до постоянной массы.

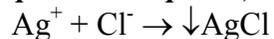
Вычисление результатов анализа проводят по ранее приведенным в разделе “**Расчеты в весовом анализе**” формулам.

V.8. Количественное определение ионов хлора

Образование трудно растворимого осадка AgCl с ионами серебра положено в основу определения ионов хлора в растворимых хлоридах. Хлорид серебра разлагается на свету с образованием металлического серебра черного цвета, поэтому не рекомендуется проводить осаждение при ярком солнечном освещении в лаборатории. При нагревании AgCl также легко разлагается, в связи с этим рекомендуется получать осаждаемую и весовую форму осадка с соблюдением ряда предосторожностей.

Высушивание при температуре 110⁰С является оптимальным способом получения весовой формы.

Условия проведения реакции осаждения



1. Реакцию следует проводить при $\text{pH} < 7$, так как в щелочном растворе может образоваться оксид серебра. В

аммиачной среде осадок не выделится из-за образования растворимого комплексного соединения аммиаката серебра.

2. Другие комплексообразующие реагенты: цианиды, тиосульфаты, роданиды, нитриты и др., переводящие хлорид серебра в растворимое состояние, должны также отсутствовать.

3. Во избежание образования комплексных ионов $[\text{AgCl}_2]^-$ осаждение рекомендуется проводить разбавленными растворами солей серебра.

4. Коагуляции осадка способствует нагревание.

5. Ионы (Cu^+ , Pb^{2+} и т.п.), образующие с Cl^- малорастворимые соли, должны отсутствовать.

Методика определения хлоридов

Рассчитанную навеску с хлорид-ионами или анализируемый раствор переносят в стакан, разбавляют дистиллированной водой до 100 мл, подкисляют 1 мл концентрированной азотной кислоты и раствор нагревают почти до кипения для лучшей последующей коагуляции осадка. Если же полученный для анализа раствор или смесь после растворения имеют кислую среду, то раствор можно не подкислять.

Во втором стакане 0.1 н. раствор нитрата серебра также нагревают до 80-90⁰С и осторожно, по каплям, при непрерывном перемешивании приливают раствор осадителя (AgNO_3) до прекращения образования осадка AgCl . Проверив полноту осаждения, стакан с содержимым оставляют в темном месте на 1-2 ч.

Фильтрование осадка. Осадок от раствора отделяют с помощью приемов, описанных в предыдущих работах. После фильтрования осадок промывают жидкостью, содержащей несколько капель концентрированной азотной кислоты на 100 мл воды.

Готовят тигель для прокаливания AgCl . Тигель должен иметь более или менее постоянную массу при параллельных взвешиваниях на аналитических весах.

лельных взвешиваниях на аналитических весах. Фильтр с осадком подсушивают в сушильном шкафу, складывают в конверт, переносят в подготовленный тигель и прокаливают в муфельной печи в течение примерно 1 ч при температуре печи 900-1000⁰С. Затем тигель с весовой формой с помощью тигельных щипцов переносят в эксикатор и выдерживают там до температуры весовой комнаты и приступают к взвешиванию на аналитических весах.

Если в результате прокаливания восстанавливается серебро, то к осадку требуется добавить 1-2 капли концентрированной азотной кислоты для растворения металлического серебра и несколько капель раствора соляной кислоты для получения хлорида серебра и *осторожно* подогреть тигель с осадком.

Результаты определения вычисляют, как это было описано ранее (см. **Расчеты в весовом анализе. Расчет результатов определения при анализе по методу осаждения**). $F(\text{Cl}/\text{AgCl}) = 0.248$.

V.9. Анализ силикатов

Некоторые сведения о силикатах

Соли кремниевых кислот называют силикатами. Иногда силикатами называют природные соединения, в состав которых входит диоксид кремния (кремнезем).

Химический состав силикатов можно представить как сочетание различных оксидов металлов и неметаллов с SiO₂. Например, силикат натрия - натриевая соль кремневой кислоты Na₂SiO₃ (или Na₂O · SiO₂). Формула полевого шпата:



Все силикаты по отношению к минеральным кислотам и к воде делят на три основные группы:

а) растворимые в воде: силикаты щелочных металлов, отвечающие общей формуле $m\text{Kt}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ (где Kt - катион щелочного металла);

б) разлагаемые кислотами: нефелины, портландцемент, романцемент, гидравлическая известь и некоторые виды шлаков и силикатных минералов;

в) не разлагаемые кислотами. К ним относят:

Естественное сырье. Глины и каолины общей формулы Al₂O₃ · 2SiO₂ · 3H₂O; полевые шпаты, имеющие состав: ортоклаз - K₂O · Al₂O₃ · 6SiO₂; альбит - Na₂O · Al₂O₃ · 6SiO₂; анортит - CaO · Al₂O₃ · 2SiO₂; слюда - 2K₂O · 3Al₂O₃ · 6SiO₂ · H₂O; асбест - CaO · MgO · 2SiO₂; тальк - 3MgO · 4SiO₂ · H₂O; минералы силикатной группы, имеющие в своем составе оксиды алюминия и кремния - Al₂O₃ · SiO₂ (с техническим названием: андалузит, силиманит, кианит), муллит - 3Al₂O₃ · 2SiO₂ и др.

Искусственное сырье. Некоторые шлаки металлургических производств и котельных, отвечающие общим формулам $x\text{KtO} \cdot y\text{Kt}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$; $a\text{KtO} \cdot b\text{SiO}_2$; различные золы и др.

Силикатные материалы - стекла, эмали, глазури, керамика, фарфор, фаянс, шамот, высокоглиноземистые изделия, глиняный (красный) строительный кирпич, клинкерный кирпич, облицовочные материалы.

Анализ силикатов. I метод.

Силикаты и силикатные материалы анализируют на содержание в них:

- 1) гигроскопической влаги;
- 2) потерь при прокаливании ("п.п.п.");
- 3) SiO₂;
- 4) Al₂O₃;
- 5) Fe₂O₃;
- 6) TiO₂;
- 7) CaO;
- 8) MgO;
- 9) сульфатной серы и др.

Весовой анализ силикатов, а также силикатных материалов обычно выполняют в следующем порядке:

- 1-я навеска - определение гигроскопической влаги;
- 2-я навеска - определение п.п.п.;
- 3-я навеска - определение SiO_2 ; $\text{K}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$; CaO и MgO ;
- 4-я навеска - определение содержания сульфатной серы;
- 5-я навеска - определение содержания K_2O и Na_2O .

V.9.1. Определение гигроскопической влаги в силикатах

Отобранную исследуемую среднюю пробу силиката измельчают в фарфоровой ступке и отвешивают на аналитических весах в бюксе с притертой крышкой около 1 г измельченного силиката и высушивают его в сушильном шкафу при температуре 120-125⁰С в течение 2ч. Затем бюкс закрывают крышкой и помещают в эксикатор для охлаждения и минут через 30 взвешивают. Бюкс с навеской снова ставят в сушильный шкаф, сушат 1 ч, охладив в эксикаторе, взвешивают. Повторяют до получения постоянной массы (отклонение должно составлять не более 0.0002 г).

Расчет влажности. Относительную влажность или влажность, отнесенную к влажной навеске, в %% рассчитывают по следующей формуле:

$$W = (a-b) \cdot 100/a$$

где W - содержание воды (влаги), %;

a - исходная навеска, г;

b - масса остатка после высушивания, г.

В последующем содержание составных частей анализируемого силиката (SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO и т.д.) пересчитывают на сухую навеску:

$$x_A = g \cdot 100 \cdot 100/a \cdot (100-W)$$

где g - содержание определяемого вещества, г;

x_A - масса определяемого компонента, %;

a - исходная навеска анализируемого силиката, г;
 W - содержание в силикатном материале воды, %.

V.9.2. Определение потерь при прокаливании (п.п.п.)

При прокаливании анализируемой навески силикатов гигроскопическая влага, диоксид углерода, образующийся при термическом разложении карбонатов и сгорании органических примесей, а также и другие летучие примеси, улетучиваются.

Для определения п.п.п. исходят либо из навески исходного воздушно-сухого силиката или, что более рационально, из навески после предварительного определения гигроскопической влаги, т.е. из сухой навески.

1. В первом случае примерно 1 г измельченной пробы помещают в предварительно прокаленный и взвешенный тигель и нагревают в муфельной печи при температуре 1000⁰С в течение 30 мин. Прокаленный с пробой тигель аккуратно переносят в эксикатор для охлаждения до температуры весовой комнаты, после охлаждения взвешивают, затем повторяют эту процедуру до получения более или менее постоянной массы (с разницей ~0.0002 г).

Расчет п.п.п. Содержание п.п.п. вычисляют в %% по следующей формуле:

$$\text{п.п.п.} = \{[(a-b_1) \cdot 100/a] - W\}, \%$$

где $(a-b_1)$ = $g_{n.n.n.}$ - потеря при прокаливании, г;

a - масса исходной навески, г;

b_1 - масса пробы после прокалывания, г;

W - содержание в силикате воды, %.

2. При прокаливании пробы после определения гигроскопической влаги в тигле с предварительно определенной постоянной массой, охлаждении в эксикаторе и взвешивании до постоянной массы (после не менее, чем двух прока-

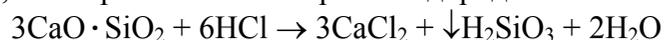
ливании) содержание п.п.п. рассчитывают следующим образом:

$$\text{п.п.п.} = (b-b_1) \cdot 100/a, (\%)$$

где b - масса остатка пробы после высушивания, g .

V.9.3. Определение диоксида кремния в силикатах

1. Если силикат разлагается неорганическими кислотами, его обрабатывают хлористоводородной кислотой:



Как видно, при этом образуется осадок кремневой кислоты.

Методика определения. Примерно 0.5 g остатка после определения потерь при прокаливании (п.п.п.) силиката помещают в фарфоровую чашку, а тигель снова взвешивают и по разности взвешиваний определяют точную навеску (массу) взятого вещества для определения диоксида кремния.

В фарфоровую чашку, после смачивания содержимого дистиллированной водой, приливают по каплям 50 $мл$ концентрированной соляной кислоты. Затем выпаривают на водяной бане досуха, снова приливают 30 $мл$ разбавленной (1:1) соляной кислоты и выпаривают также досуха. Остаток смачивают концентрированной соляной кислотой, приливают 60-70 $мл$ горячей воды и оставляют на водяной бане минут на 15-20.

Осадок кремневой кислоты переносят на фильтр ("красная лента") и приступают к промыванию горячей водой до отрицательной реакции на ионы хлора (по нитрату серебра). Фильтрат с промывными водами собирают в мерную колбу вместимостью 250 $мл$, доводят водой до метки, тщательно перемешивают и сохраняют *для последующего количественного определения суммы ($\text{K}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$), CaO и MgO* весовым или другими методами, например, методом комплексонометрического титрования железа, алюминия,

оксидов кальция и магния (см. "Комплексонометрическое титрование. Анализ силикатных материалов методом комплексонометрического титрования").

Фильтр с осадком кремневой кислоты помещают в тигель, подсушивают и прокалывают до постоянной массы (не менее двух раз).

2. Если же силикат не разлагается минеральными кислотами, то его сплавляют с карбонатом натрия или смесью Na_2CO_3 и K_2CO_3



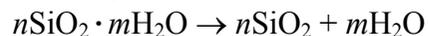
Как видно, неразлагаемые (нерастворимые) кислотами силикаты переходят в растворимую в воде форму (силикаты щелочных металлов).

Для **сплавления** навеску силиката после определения п.п.п. переносят во взвешенный тигель (платиновый), смешивают с 6-8-кратным избытком безводного карбоната натрия и нагревают на горелке сначала осторожно, на небольшом пламени, постепенно увеличивая пламя. При этом выделяются пузырьки газа CO_2 , после прекращения выделения пузырьков - образования сплошной однородной массы, разложение принято считать законченным. Тигель нагревают еще несколько минут, на всю процедуру затрачивается минут 30-40. Полученный плав вместе с тиглем помещают в фарфоровую чашку.

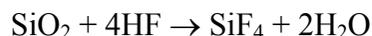
Плав, содержащий одни силикаты, разлагаемые теперь минеральными кислотами, обрабатывают водой в фарфоровой чашке и обрабатывают разбавленной (1:1) соляной кислотой, приливая ее по каплям до прекращения выделения диоксида углерода, а затем еще 25-30 $мл$ избытка кислоты.

Платиновый тигель выбирают из фарфоровой чашки щипцами и обмывают водой из промывалки дистиллированной водой. Полученный кислый раствор разложенной пробы силиката выпаривают на водяной бане для выделения из него геля кремневой кислоты в виде $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

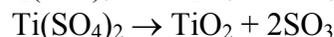
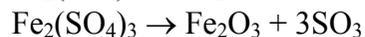
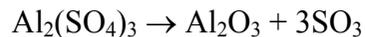
Кремневая кислота (гель) при прокаливании в тигле превращается в диоксид кремния:



Для определения SiO_2 прокаленный и взвешенный осадок кремневой кислоты (масса тигля с осадком g_1) обрабатывают смесью HF и серной кислот (2-3 капли концентрированной серной кислоты + 10 мл 40%-ной фтористоводородной кислоты). В результате этого кремний улетучивается в виде SiF_4 :



При обработке пробы смесью фтористоводородной и серной кислот наблюдается не только выделение летучего фторида кремния, но и образование сульфатов алюминия, железа и титана, которые при дальнейшем прокаливании превращаются в соответствующие оксиды:



После прокаливании и превращения сульфатов в оксиды, охлаждения в эксикаторе тигель снова взвешивают (масса тигля со смесью оксидов g_2) и по разности результатов взвешивания тигля с прокаленным SiO_2 (первое прокалывание) и тигля с осадком оксидов Fe_2O_3 , Al_2O_3 и TiO_2 после второго прокалывания находят массу диоксида кремния [$g(\text{SiO}_2) = g_1 - g_2$].

Расчет содержания диоксида кремния

Содержание SiO_2 в процентах находят по приведенному ниже уравнению:

$$\omega(\text{SiO}_2) = (g_1 - g_2) \cdot 100/a$$

При пересчете на абсолютно сухую навеску содержание SiO_2 в %% вычисляют по формуле:

$$\omega(\text{SiO}_2) = (g_1 - g_2) \cdot 100/a \cdot (100-W)$$

где a - исходная навеска силиката, взятого для анализа, г; W - гигроскопическая влага, %.

V.9.4. Количественное определение полуторных оксидов и диоксида титана

Принцип метода. К полуторным оксидам относят оксиды железа и алюминия. Для определения Fe_2O_3 и Al_2O_3 используют фильтрат после отделения кремневой кислоты (см. **Методика определения диоксида кремния**).

К солянокислому анализируемому раствору (фильтрату, полученному после отделения диоксида кремния) приливают азотную кислоту для перевода железа (II) в железо (III), после этого ионы Fe^{3+} и Al^{3+} осаждают раствором аммиака из горячего раствора в присутствии коагулирующего электролита NH_4NO_3 в виде гидроксидов железа, алюминия и титана, которые впоследствии прокалывают и весовую форму Fe_2O_3 , Al_2O_3 и TiO_2 взвешивают на аналитических весах. После осаждения гидроксидов, в целях лучшей коагуляции, сразу приливают 100 мл горячей воды и оставляют на несколько минут на водяной бане. Раствор над осадком становится прозрачным и его отделяют от осадка фильтрованием, промывают горячей жидкостью, содержащей 2%-ный раствор NH_4NO_3 для предотвращения пептизации аморфного осадка.

Методика определения смеси полуторных оксидов

Обычно выполняют два параллельных определения: из мерной колбы берут две пробы по 50 мл, переносят в стаканы вместимостью 500 мл и приливают в каждый из этих стаканов по несколько капель концентрированной азотной кислоты, нагревают до кипения. При этом двухвалентное железо окисляется в трехвалентное.

К горячим растворам с анализируемыми соединениями железа, алюминия и титана добавляют 2-3 капли спиртового 2%-ного раствора индикатора метилового красного, 0,3 г сухого хлорида аммония и осаждают гидроксиды железа, алюминия и титана 10%-ным раствором аммиака по каплям, при постоянном перемешивании, до появления слабого запаха аммиака. В этом случае ионы щелочноземельных металлов остаются в растворе в виде их хлоридов и не мешают определению интересующих нас соединений.

Для эффективной коагуляции растворы с осадками нагревают до 5 мин на водяной бане, при этом обычно раствор над осадком становится прозрачным.

После этого осадки отфильтровывают через беззольные фильтры (“красная лента”), собирая фильтрат и промывные воды в мерные колбы вместимостью 250 мл. Осадок на фильтре промывают, как отмечалось выше, 2%-ным раствором нитрата аммония.

Содержимое мерных колб в дальнейшем используют для определения СаО или MgO весовым или другими подходящими методами (см. Комплексонометрическое титрование. Определение СаО в цементе комплексонометрическим титрованием).

Одну из воронок с фильтром и полученным осадком подсушивают в сушильном шкафу, затем прокалывают, как обычно, до постоянной массы, взвешивают и вычисляют содержание суммы полуторных оксидов железа и алюминия и TiO₂ в % по формуле:

$$x(Kt_2O_3 + TiO_2) = g_A \cdot 100 \cdot 100 \cdot 5/a \cdot (100-W)$$

где g_A - масса прокаленного осадка (сумма полуторных оксидов и диоксида титана), г;

5 - коэффициент разбавления (из колбы на 250 мл для определения полуторных оксидов и диоксида титана взято 50 мл);

a - исходная навеска для анализа, г;

W - гигроскопическая влага, %.

Воронку с другим осадком устанавливают над колбой вместимостью 250 мл и осадок на фильтре растворяют в 50 мл 2 н. раствора серной кислоты и объем колбы доводят до метки дистиллированной водой. Осадок на фильтре промывают водой. Аликвотные объемы раствора (V_A , мл) из мерной колбы используют для определения **железа и титана перманганатометрическим методом** (см. Перманганатометрия. Определение окислителей. Определение соединений Fe³⁺). Определение титана аналогично определению железа (III) перманганатометрическим методом.

Процентное содержание Fe₂O₃ и TiO₂ вычисляют по формулам:

$$\omega(Fe_2O_3) = T(KMnO_4/Fe_2O_3) \cdot V(KMnO_4) \cdot 100 \cdot 100 \cdot V_K / a \cdot (100-W) \cdot V_A$$

$$\omega(TiO_2) = T(KMnO_4/TiO_2) \cdot V(KMnO_4) \cdot 100 \cdot 100 \cdot V_K / a \cdot (100-W) \cdot V_A$$

V.9.5. Определение оксидов кальция и магния в силикатных материалах

Оксиды кальция и магния определяют в фильтрате, полученном после отделения полуторных оксидов (см. Количественное определение полуторных оксидов и диоксида титана). Ионы железа и алюминия мешают определению ионов кальция и магния, образуя также малорастворимые осадки с реактивами, применяемыми при определении оксидов кальция и магния. Так как реактив на магний дает труднорастворимый осадок и с ионом кальция, принято сначала определять оксид кальция, затем - оксид магния.

Ионы кальция определяют, как и в качественном анализе, в виде оксалата кальция, а ионы магния - в виде аммоний-магний фосфата.

Условия осаждения соединений кальция и магния

1. Осаждение проводят из разбавленных растворов разбавленными же растворами соответствующих осадителей.

2. Осадитель приливают медленно, по каплям. При быстром осаждении появляется много центров кристаллизации и поэтому образуются мелкие кристаллы.

3. Во избежание сильных локальных пересыщений раствор перемешивают стеклянной палочкой.

4. Осаждение проводят из горячих растворов добавлением горячего раствора осадителя, так как при нагревании увеличивается растворимость мелких кристаллов и образуются более крупные кристаллы.

5. В отдельных случаях рекомендуется приливать растворы веществ, увеличивающих растворимость кристаллов.

Обычно при созревании образуются крупные кристаллы, легко фильтрующиеся и хорошо отмывающиеся от примесей. Поэтому анализируемую смесь оставляют на некоторое время для созревания осадка.

Методика определения оксида кальция. Нейтральный или слабо аммиачный раствор (фильтрат) вместе с промывными водами, оставшийся после определения полоторных оксидов и диоксида титана, собирают в мерную колбу вместимостью 250 мл, доводят до метки и отбирают для анализа пипеткой 50 мл две параллельные пробы. Пробы подкисляют концентрированной уксусной кислотой до розовой окраски в присутствии метилового красного, нагревают почти до кипения и приливают 70-80 мл 4%-ного раствора оксалата аммония. Выпадает осадок оксалата кальция CaC_2O_4 , а ионы магния остаются в растворе. Через 4 ч осадок оксалата кальция отфильтровывают и промывают 2%-ным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ несколько раз, до удаления ионов хлора. Фильтраты вместе с промывными водами соби-

рают отдельно в химические стаканы вместимостью 500 мл для определения содержания магния.

Фильтр с осадком CaC_2O_4 помещают в предварительно доведенный до постоянной массы тигель, после подсушивания приступают к прокаливанию до получения массы с разбросом не более ± 0.0002 г.

Расчет содержания оксида кальция

Содержание оксида кальция вычисляют в процентах по следующей формуле:

$$x(\text{CaO}) = g(\text{CaO}) \cdot 100 \cdot 100 \cdot 5 \cdot 5/a \cdot (100-W)$$

где $g(\text{CaO})$ - масса CaO , г;

5 и 5 - коэффициенты разбавления (аликвотный объем 50 мл от 250 мл и то же самое второй раз, по методике определения).

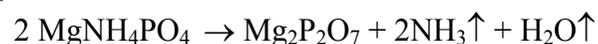
Методика определения оксида магния. Содержание оксида магния предпочтительнее выполнять в виде осадка магний-аммоний фосфата MgNH_4PO_4 и последующем прокаливании полученной осаждаемой формы и взвешивании весовой формы - $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

К фильтратам в двух стаканах с промывными водами после осаждения оксида кальция, содержащими неизвестное количество оксида магния в силикатах, приливают 40-50 мл 1 н. раствора Na_2HPO_4 , нагревают до кипения и к горячим растворам в присутствии фенолфталеина добавляют 10%-ный водный раствор NH_3 до щелочной реакции:



Осадки в обоих стаканах оставляют на некоторое время (до нескольких часов), затем отфильтровывают, промывают холодной дистиллированной водой до удаления ионов хлора, фильтр с осадком переносят в предварительно прокаленный и взвешенный до постоянной массы тигель и прокаливают, как было описано выше, также до постоянной

массы. При этом осаждаемая форма MgNH_4PO_4 переходит в весовую:



Расчет содержания оксида магния в силикатном материале

Содержание MgO в процентах вычисляют по формуле:

$$x(\text{MgO}) = g(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) \cdot F \cdot 100 \cdot 100 \cdot 5 \cdot 5/a \cdot (100-W)$$

где $g(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)$ - масса прокаленного осадка пирофосфата магния, г;

F - фактор пересчета, равный $2M(\text{MgO})/M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)$;

5 и 5 - коэффициенты разбавления;

a - исходная навеска силиката, г;

W - гигроскопическая влага, %.

V.9.6. Определение сульфатной серы в силикатных материалах

Во многих природных и искусственных силикатных изделиях хотя в незначительных, но в заметных количествах содержатся сульфаты или другие соединения серы, например, сульфидная сера.

Определение сульфатной серы основано в большинстве случаев на разложении кислотами или спекании с карбонатом натрия анализируемого образца. Если анализ проводят с помощью сплавления, то полученный плав в последующем выщелачивают. При разложении плава горячей водой выпадает осадок гидрокарбоната железа, титановой кислоты и гидроксида алюминия. Полученный осадок отфильтровывают, промывают разбавленным раствором карбоната натрия. Фильтрат после промывания осадка обрабатывают раствором хлорида бария, осаждая сульфатную серу.

Если разложение силиката осуществлялось кислотой, то в раствор переходят почти все определяемые компоненты, при обработке его раствором аммиака получается

объемистый аморфный осадок, состоящий в основном из кремневой кислоты, полуторных оксидов и гидроксида титана. Для определения сульфатной серы осадок фильтруют, отмывают его до отрицательной реакции на ионы хлора (см. предыдущие работы). В фильтрате вместе с промывными водами осаждают сульфатную серу раствором хлорида бария и определяют, как было предложено в работе “**Определение сульфат-ионов I или II методом**”.

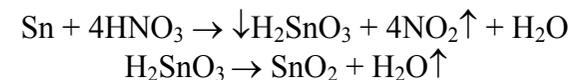
V.10. Весовой анализ бронзы и латуни

Сплавы цветных металлов, в состав которых входят такие элементы, как медь, цинк, олово, свинец, железо и т.д., называют бронзой и латунью. В состав **латуни** входит сплав **меди и цинка**, а **бронза** состоит в основном из сплава **меди и олова**.

Сплав **осторожно** растворяют в концентрированной азотной кислоте, при этом выпадет осадок метаоловянной кислоты, который отделяют фильтрованием через фильтр “красная лента”, а фильтрат обрабатывают серной кислотой для осаждения сульфата свинца.

V.10.1. Определение олова в латуни или бронзе

Таким образом, определение олова основано на осаждении нерастворимого осадка метаоловянной кислоты после действия концентрированной азотной кислотой. При последующем прокаливании полученной кислоты получается диоксид олова:



Примерно 1 г навески латуни, взвешенной на аналитических весах, помещают в стакан вместимостью 50 мл, накрывают часовым стеклом и **осторожно** через носик стакана приливают 15 мл концентрированной азотной кислоты и 10 мл воды. Растворив пробу, медленно (в течение ~ 1 ч)

упаривают ее при 80-90⁰С до объема 5-8 мл, способствуя количественному выделению метаоловянной кислоты. Горячий раствор пропускают через фильтр “красная лента”, фильтрат в последующем используется для **определения свинца**, а осадок на фильтре несколько раз промывают горячей разбавленной (1:20) азотной кислотой, переносят в предварительно подготовленный и тщательно взвешенный тигель, высушивают в сушильном шкафу, затем озольют при возможно низкой температуре (пламя спиртовки). При сжигании возможно образование восстановленной формы олова, поэтому осадок после сжигания фильтра можно обработать 1-2 каплями концентрированной азотной кислоты, избыток которой осторожно выпаривают, а осадок прокаливают при 1100⁰С, как обычно, до постоянной массы. Осаждаемая форма H₂SnO₃ переходит в весовую - SnO₂.

Расчет содержания олова в латуни или бронзе

Процентное содержание олова в латуни $x(Sn)$ может быть определено по формуле:

$$x(Sn) = a(SnO_2) \cdot F(Sn/SnO_2) \cdot 100/a, \%$$

где $a(SnO_2)$ - масса весовой формы, г;

$F(Sn/SnO_2)$ - фактор пересчета (аналитический множитель), равен 0.7876.

a - исходная навеска образца анализируемого вещества (латуни), г.

V.10.2. Определение свинца в латуни или бронзе

Фильтрат после отделения от осадка метаоловянной кислоты (см. **Определение олова**) обрабатывают некоторым избытком серной кислоты с образованием осадка сульфата свинца (осаждаемая форма).

Весовую форму получают высушиванием и прокаливанием осадка PbSO₄. Поскольку сульфат свинца достаточно растворим в воде, применяют, как отмечалось выше, небольшой избыток осадителя (сульфат-ионов). Осадок реко-

мендуется вначале промывать разбавленной серной кислотой, затем - спиртом, так как в среде спирта растворимость сульфата свинца резко понижается.

Методика определения. К фильтрату и промывным водам, собранным после отделения олова (см. **Определение олова**), приливают 5 мл концентрированной серной кислоты, выпаривают на электроплитке до появления паров серной кислоты, охлаждают, **осторожно** обмывают водой стенки стакана и снова выпаривают до появления паров серной кислоты. После охлаждения смеси к ней добавляют 50 мл дистиллированной воды, снова нагревают в течение 1 ч почти до кипения, периодически перемешивая содержимое сосуда. Охладив смесь до комнатной температуры, начинают отделение осадка сульфата свинца и промывание его разбавленной серной кислотой. **Фильтрат и промывные воды собирают для определения меди, железа и цинка.**

Фильтр с осадком переносят во взвешенный тигель и прокаливают при 500⁰С до постоянной массы.

Вычисление результатов определения свинца

Расчет процентного содержания свинца $x(Pb)$ в латуни производят по формуле:

$$x(Pb) = a(PbSO_4) \cdot F(Pb/PbSO_4) \cdot 100/a(PbSO_4), \%$$

где $a(PbSO_4)$ - масса весовой формы, г;

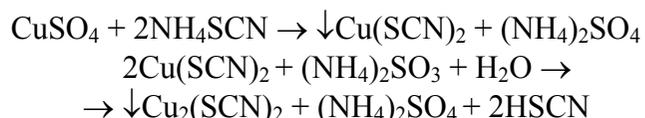
$F(Pb/PbSO_4)$ - фактор пересчета (аналитический множитель), равен 0.6834.

a - исходная навеска образца анализируемого вещества (латуни), г.

V.10.3. Определение меди в латуни (в бронзе)

Данное определение основано на осаждении в слабокислом растворе ионов меди в виде Cu₂(SCN)₂. Полученный осадок высушивают в сушильном шкафу и взвешивают на аналитических весах.

Соответствующие уравнения реакций представлены ниже:



Методика определения. К фильтрату, *полученному после определения свинца*, приливают раствор аммиака до появления не исчезающего осадка, затем 10 мл 2н. раствора серной кислоты и разбавляют дистиллированной водой до 300 мл, добавляют 25 мл 5%-ного раствора сульфита аммония. Фильтрат, после отделения его от осадка, нагревают до кипения, медленно приливают рассчитанное количество 10%-ного раствора роданида аммония и 2н. раствора сульфита аммония. При этом выпадает осадок сульфита меди (I).

Предварительно взвешивают на аналитических весах сухую воронку и фильтровальную бумагу, записывают их общую массу (m_1). Образовавшийся осадок сульфита меди (I) выдерживают в течение 1-2 ч. отфильтровывают, промывают несколько раз промывной жидкостью, содержащей смесь 0.1%-ного раствора роданида аммония и 0.01%-ного раствора сульфита аммония. Затем осадок $\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$ отфильтровывают, применяя взвешенные перед этим фильтр и воронку. Осадок с фильтром и воронкой высушивают в сушильном шкафу при 105-110⁰С до постоянной массы. **Фильтрат и промывные воды в последующем применяют для определения железа и цинка.**

Расчет результатов определения меди

Содержание меди в процентах $x(\text{Cu})$ в навеске латуни (бронзы) a :

$$x(\text{Cu}) = (m - m_1) \cdot F[\text{Cu}/\text{Cu}(\text{SCN})_2] \cdot 100/a, \%$$

где m - общая масса воронки, фильтра и весовой формы меди, z ;

m_1 - масса воронки и фильтра перед высушиванием в сушильном шкафу, z ;

$F[\text{Cu}/\text{Cu}(\text{SCN})_2]$ - фактор пересчета - аналитический множитель: $F = 0.5228$;

a - навеска латуни или бронзы для анализа, z .

V.10.4. Определение железа в латуни (бронзе)

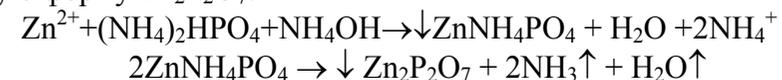
Для анализа пользуются **фильтратом, полученным после отделения роданида меди** (см. **Определение меди в латуни или бронзе**).

К фильтрату после отделения $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ добавляют 40 мл концентрированной азотной кислоты и 20 мл концентрированной соляной кислоты и содержимое выпаривают почти досуха, приливают еще 4 мл той же соляной кислоты, нагревают до растворения осадка и разбавляют раствор 75 мл дистиллированной воды. Раствор содержит ионы железа и цинка, его нагревают почти до кипения и ионы железа (III) осаждают концентрированным раствором аммиака и определяют ионы железа, как это было описано в работе **“Весовое определение железа”**. **Фильтрат и промывные воды после отделения осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ сохраняют для определения ионов цинка.**

V.10.5. Определение цинка в латуни или бронзе

Определение основано на осаждении ионов цинка в фильтрате, полученном после отделения гидроксида железа, в виде двойной соли **фосфата цинка-аммония** при значении $\text{pH} = 5.5-7.0$.

В начале осаждения образуется фосфат цинка, быстро переходящий в кристаллический осадок двойного фосфата (осаждаемая форма), при прокаливании переходящий в весовую форму $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$:



С осаждаемой формой ZnNH_4PO_4 поступают, как обычно, т.е. осадок отфильтровывают, промывают, перено-

сят в предварительно подготовленный и взвешенный тигель, высушивают и прокаливают до весовой формы, которую взвешивают на аналитических весах и определяют процентное содержание цинка в анализируемой пробе $x(\text{Zn})$.

Методика определения. Объем раствора для определения ионов цинка доводят водой до 200 мл, прибавляют 2-3 капли метилового красного и 2н. раствор аммиака до исчезновения красной окраски. Содержимое стакана нагревают до кипения и медленно, по каплям, при постоянном перемешивании прибавляют рассчитанное количество горячего же 7%-ного раствора гидрофосфата аммония. Через 2 ч смесь фильтруют, промывают осадок 1%-ным раствором гидрофосфата аммония, затем - дистиллированной водой. Осадок на фильтре переносят в предварительно взвешенный на аналитических весах тигель и прокаливают в муфельной печи при 1000⁰С (до постоянной массы).

Расчет результатов анализа

Содержание цинка в анализируемой пробе в процентах вычисляют по формуле:

$$x(\text{Zn}) = m \cdot F \cdot 100/a, \%$$

Здесь: m - навеска весовой формы после прокаливания до постоянной массы, г; F - фактор пересчета - аналитический множитель, в рассматриваемом случае равный $2 \cdot M(\text{Zn})/M(\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 0.4291$; a - навеска латуни или бронзы, взятая для анализа, г.

VI. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ

VI.1. ОЦЕНКА ДОСТОВЕРНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Каждому физическому измерению присуща некоторая погрешность, которая в лучшем случае может быть снижена до какого-то приемлемого уровня. Определение величины этой погрешности зачастую представляет достаточно сложную задачу, требующую от экспериментатора дополнительных усилий. Тем не менее этой работой нельзя пренебрегать, так как результаты анализа, выполненного с неопределенной степенью достоверности, не имеют во многих случаях ни практической, ни тем более научной ценности.

В настоящей главе обсуждаются типы ошибок, возникающих при проведении анализа, методы их выявления, а также способы оценки и представления их величин.

Задача количественного химического анализа - найти содержание отдельных элементов в анализируемом материале или количество вещества в испытуемой пробе. Главное требование к анализу заключается в том, чтобы полученные результаты отражали истинное содержание элементов в пробе. Результаты анализа будут удовлетворять этому требованию только в том случае, если все операции анализа выполнены правильно, с достаточной надежностью и воспроизводимы.

VI.1.1. Некоторые понятия

В практике аналитической химии анализ образца повторяют от трех до пяти раз. Отдельные результаты в такой серии параллельных измерений (выборке) редко совпадают, поэтому возникает необходимость выбора центрального "лучшего", наиболее достоверного значения серии. При этом будем иметь в виду, что центральное значение выборки должно быть более достоверным, чем каждый отдельный результат и расхождения в значениях отдельных результатов должны обеспечить некоторую качественную оценку достоверности выбранного "лучшего" значения.

VI.1.1.1. Среднее

Центральной точкой серии может служить *среднее* (синонимами являются *среднее арифметическое*, *выборочное среднее* X_{cp}), которое представляет собой частное от деления суммы результатов отдельных измерений на число измерений в выборке.

Пример. Рассчитать среднее из следующей выборки 10.06; 10.20; 10.08; 10.10.

$$\text{Среднее} = X_{cp} = (10.06 + 10.20 + 10.08 + 10.10)/4 = 10.11.$$

VI.1.1.2. Воспроизводимость

Термин *воспроизводимость* используется для количественной оценки разброса результатов. Эта величина характеризует близость по абсолютному значению двух или более измерений, полученных *в одинаковых условиях*. Воспроизводимость выражается несколькими способами.

VI.1.1.3. Способы выражения абсолютной воспроизводимости

1. Наиболее простой способ выражения воспроизводимости состоит в нахождении *отклонения от среднего* ($X_i - X_{cp}$), т.е. разности между экспериментально найденным значением и средним из серии значений, включающей данное значение, *без учета знака* (т.е. абсолютное значение).

Чтобы пояснить это, предположим, что при анализе хлорида получены следующие результаты:

Проба	Содержание хлорида в процентах	Отклонение от среднего $ X_i - X_{cp} $
X_1	24.39	0.077
X_2	24.19	0.123
X_3	24.36	0.047

Среднее арифметическое результатов $X_{cp} = 24.313 = 24.31\%$. Среднее отклонение результатов от среднего значения составляет:

$$\Sigma |X_i - X_{cp}| / 3 = 0.082 = 0.08\%.$$

Округление среднего арифметического и среднего отклонения до разумного количества цифр после запятой проводится *после того, как вычисление закончено*. Такой прием позволяет впоследствии уменьшить ошибку при округлении.

2. Мерой воспроизводимости является также *размах варьирования*, или диапазон выборки (w), т.е. разность между наибольшим и наименьшим результатами. В приведенном примере размах составляет:

$$w = X_{\max} - X_{\min} = 24.39 - 24.19 = 0.20\% \text{ хлорид-иона.}$$

3. Двумя другими критериями воспроизводимости служат *стандартное отклонение* и *дисперсия*. Определения этих величин будет дано несколько ниже.

VI.1.1.4. Относительная воспроизводимость

До сих пор мы выражали воспроизводимость в абсолютных величинах. Часто удобнее представлять воспроизводимость относительно среднего в процентах. Например, для пробы X_1 относительное отклонение от среднего $= 0.082 \cdot 100 / 24.31 = 0.337 = 0.3\%$.

VI.1.1.5. Правильность

Правильность означает близость полученного значения к значению, принятому за действительное, и выражается *ошибкой*. Основное различие между правильностью и воспроизводимостью заключается в следующем: *для оценки правильности сравнивают полученный результат с действительным или принятым за действительный, а для оценки воспроизводимости проводят сравнение результата с другими результатами, полученными тем же путем*.

Правильность часто выражают *абсолютной ошибкой*, которую можно определить следующим образом:

$$E = X_i - X_t$$

Абсолютная ошибка E представляет собой разность между наблюдаемыми значениями X_i и значением X_t , при-

нятым за действительное. Принятое за действительное значение также может в свою очередь оказаться недостоверным. Поэтому подойти к *истинной оценке ошибки измерения часто довольно трудно*.

Возвращаясь к приведенному выше примеру, предположим, что действительное содержание хлорид-иона в образце составляет 24.36%. Тогда абсолютная ошибка среднего (в единицах измерения, в данном случае в %) будет $24.31 - 24.36 = -0.05\%$. В таких случаях ставят знак ошибки, чтобы указать, завышен результат или занижен.

Пожалуй, более полезной величиной является не абсолютная, а *относительная ошибка*, выражающая отклонение от действительного значения в процентах. В частности, для рассмотренного выше примера относительная ошибка = $-0.05 \cdot 100 / 24.36 = -0.21 = -0.2\%$.

VI.1.1.6. Воспроизводимость и правильность экспериментальных данных

Воспроизводимость измерений легко определить повторением эксперимента в идентичных условиях. Правда, правильность оценить не так уж просто, поскольку для этого необходимо знать истинное значение.

Чтобы сделать вывод о том, имеется ли прямая связь между *правильностью и воспроизводимостью*, обратимся к рис. 6.1, на котором представлены результаты определения серы, полученные четырьмя экспериментаторами, в двух чистых соединениях.

Точки, нанесенные на диаграмму, означают абсолютные ошибки параллельных измерений в каждом образце, допущенные каждым экспериментатором (аналитиком). При этом обратим внимание на то, что аналитик 1 получил *относительно высокую* воспроизводимость и высокую правильность. Аналитик 2, напротив, получил *плохую* воспроизводимость, но *хорошую* правильность. Результаты аналитика 3 *нельзя признать хорошими*: он хотя и добился

исключительно высокой воспроизводимости, но в среднем значении результатов им допущена заметная ошибка.

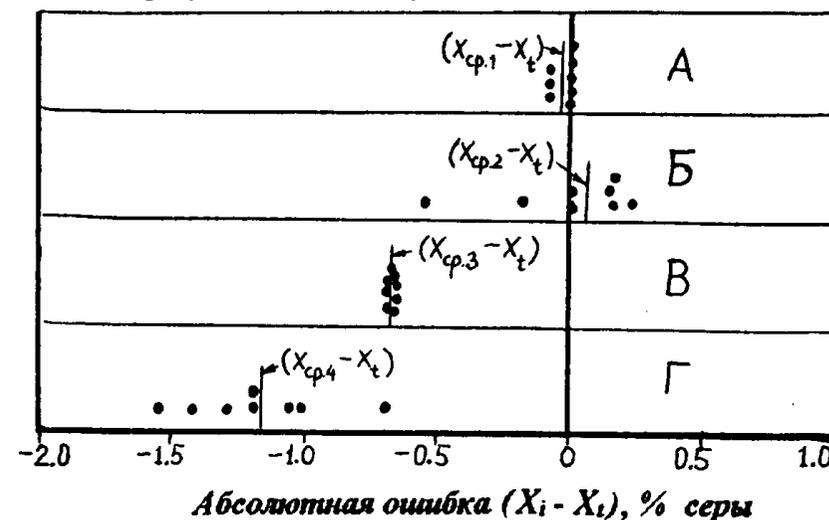


Рис. 6.1. Абсолютные ошибки микроопределения серы: А - первый аналитик (определение серы в тиофене); Б - второй аналитик (определение серы в тиофене); В - третий аналитик (определение серы в тиодипропионовой кислоте); Г - четвертый аналитик (определение серы в тиодипропионовой кислоте). На каждой вертикальной линии с надписью $(X_{ср.i} - X_t)$ нанесены абсолютные отклонения среднего каждой выборки от действительного значения.

В данном случае исследователь сталкивается с той же ситуацией, что и аналитик 4, когда *и воспроизводимость и правильность плохие*.

Наблюдаемую на рис. 6.1 картину можно объяснить, предположив, что при проведении эксперимента допущены ошибки двух основных типов, причем *ошибки одного типа не связаны с воспроизводимостью измерений*.

VI.1.2. Классификация ошибок

Повторные измерения одной и той же величины дают в общем случае результаты, несколько отличающиеся друг от друга даже тогда, когда они производились одним и тем же лицом, одним и тем же способом, посредством одних и тех же приборов или измерительных инструментов. Любые измерения всегда производятся с какими-то погрешностями, как это всегда здесь отмечается.

Ошибки, возникающие в химическом анализе, в том числе и обуславливающие характер результатов, представленных на рис. 6.1, можно разделить на две большие группы в зависимости от их происхождения: *систематические и случайные*.

VI.1.2.1. Систематические ошибки

Систематические ошибки - это ошибки, величину которых (если не на практике, то в принципе) можно измерить и учесть. Систематические погрешности связаны с ограниченной точностью изготовления прибора (погрешностью прибора), неправильным выбором метода измерений, неправильной установкой прибора. Ошибки также появляются, если пренебречь действием некоторых внешних факторов.

Например, они могут возникнуть, если не учитывать теплового расширения при измерениях объема жидкости или газа, производимых при медленно изменяющейся температуре, а также при измерении массы - если не учитывать действия выталкивающей силы воздуха на взвешенное тело и разновесы.

Таким образом, систематические погрешности вызываются вполне определенными причинами, величина их либо при всех повторных измерениях остается постоянной, либо изменяется по определенному закону. Так как причины, вызывающие систематические погрешности, в большинстве случаев известны, то эти погрешности в принципе могут быть исключены изменением метода измерений, вве-

дением поправок к показаниям приборов, сравнением показаний приборов с показаниями эталонных приборов, учетом систематического влияния внешних факторов и др., хотя на практике этого не всегда можно легко добиться.

VI.1.2.2. Случайные ошибки

Случайные ошибки - это ошибки, появляющиеся в результате многократных повторных измерений. Происхождение их зачастую неизвестно, а величина колеблется произвольно и не может быть измерена. Таким образом, случайные ошибки (погрешности) вызываются большим числом случайных причин, действие которых на каждое измерение различно и не может быть заранее учтено.

Исключить случайные погрешности отдельных измерений невозможно, математическая теория случайных явлений позволяет уменьшить влияние этих погрешностей на окончательный результат измерений и установить разумное значение погрешностей. Позднее будет показано, что для этого необходимо произвести не одно, а несколько измерений (или даже серию измерений), причем чем меньше значение погрешности мы хотим получить, тем больше измерений нужно произвести.

Рассеяние единичных результатов около *среднего* значения (рис. 6.1) является прямым следствием случайных ошибок. Разность между средним и действительным значениями, полученная аналитиками 3 и 4 ($X_{cp,i} - X_t$), напротив, обусловлена одной или несколькими систематическими ошибками.

VI.1.3. Основные понятия классической статистики

Статистика дает математическое описание случайных процессов, например влияния случайной ошибки на результаты химического анализа лишь при большом числе наблю-

дений. Если эти методы применить к двум-пяти параллельным анализам, которые в состоянии выполнить аналитик, заключения о возможной случайной ошибке могут быть ошибочными и *слишком оптимистичными*. В таких случаях требуется модификация методов.

VI.1.3.1. Оценка случайной погрешности прямых измерений

Перейдем теперь к рассмотрению основ теории случайных погрешностей, позволяющей оценить величину погрешности для серии измерений.

В основе теории погрешностей лежат два предположения, подтверждаемых опытами.

1. При большом числе измерений случайные погрешности одинаковой величины, но разного знака, т.е. погрешности как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения, встречаются одинаково часто.

2. Большие (по абсолютной величине) погрешности встречаются реже, чем малые, т.е. вероятность появления погрешности уменьшается с ростом величины погрешности.

Предположим, что мы произвели n прямых (непосредственных) измерений некоторой физической величины, истинное значение которой (нам неизвестное) обозначим через a . Обозначим через a_1, a_2, \dots, a_n результаты отдельных измерений, а через $(\Delta a_i^* = a - a_i)$ - истинную **абсолютную погрешность (ошибку) i -того измерения**. Тогда результаты измерений можно представить в виде

$$\begin{aligned} a_1 &= a - \Delta a_1^*, \\ a_2 &= a - \Delta a_2^*, \\ &\dots\dots\dots \\ a_n &= a - \Delta a_n^*, \end{aligned} \quad (6.1)$$

Естественно, что абсолютные погрешности $\Delta a_1^*, \Delta a_2^*, \dots, \Delta a_n^*$ могут принимать как положительные, так и отрицательные значения.

Суммируя левую и почленно правую части равенств (6.1), получаем

$$\Sigma a_i = na - \Sigma \Delta a_i^* \quad (6.2)$$

Если ввести **среднеарифметическую величину**

$$a_{cp} = (1/n) \cdot \Sigma a_i \quad (6.3)$$

то, разделив обе части равенства (6.2) на число измерений n , получаем после перестановки членов:

$$a = a_{cp} = (1/n) \cdot \Sigma \Delta a_i^* \quad (6.4)$$

Если число n измерений достаточно велико (т.е. $n \rightarrow \infty$), то

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (1/n) \cdot \Sigma_{i=1}^n \Delta a_i^* = 0 \quad (6.5)$$

так как в серии из большого числа измерений всякой положительной погрешности можно сопоставить равную ей по абсолютной величине отрицательную погрешность.

Из (6.4) следует, что

$$a = a_{cp} \quad \text{при } n \rightarrow \infty, \quad (6.6)$$

т.е. при бесконечно большом числе измерений истинное значение измеряемой величины равно среднеарифметическому значению a_{cp} всех результатов произведенных измерений **при отсутствии систематических ошибок (погрешностей)**. Однако при ограниченном измерений ($n \neq \infty$) среднеарифметическое значение a_{cp} будет отличаться от истинного значения a , т.е. равенство (6.6) будет не точным, а приближенным:

$$a \approx a_{cp} \quad (6.7)$$

и нам нужно оценить величину этого расхождения.

Появление того или иного значения a_i в процессе измерения является случайным событием. Существует некоторая вероятность появления этого значения в интервале $a_i - (1/2)da_i, a_i + (1/2)da_i$, а следовательно, и появления соответ-

ствующего значения абсолютной погрешности (ошибки) Δa_i^* .

За вероятность $y(a_i)da_i$ появления величины a_i в интервале da_i принимают относительную частоту появления значений a_i в интервале da_i , т.е. отношение числа всех значений a_i , попадающих в интервал da_i , к числу всех значений a_i (при $n \rightarrow \infty$).

Эта вероятность, как показывается в теории вероятностей, определяется законом нормального распределения Гаусса (рис.6.2-а):

$$y(a_i) = [1/(2\pi\sigma)^{1/2}] \cdot \exp [-(a_i - a)^2 / 2\sigma^2] \quad (6.8)$$

где σ^2 - дисперсия распределения (постоянная величина).

Для данной кривой характерны:

- 1) максимальная частота появления нулевой случайной ошибки,
- 2) симметрия относительно максимума, т.е. равная вероятность появления отрицательных и положительных ошибок,
- 3) экспоненциальное уменьшение вероятности появления ошибки с ее ростом.

Многочисленные *экспериментальные наблюдения* показали, что распределение случайных ошибок химического анализа ближе всего подходит к кривой распределения Гаусса. Экспериментальные наблюдения подтверждают предположение о том, что случайную ошибку аналитического измерения можно представить в виде скопления большого числа небольших независимых и неконтролируемых погрешностей. Также важно, что распределение большинства аналитических данных по гауссовой кривой позволяет применить методы статистики для оценки пределов случайной ошибки по воспроизводимости.

Данное распределение впервые было получено французским математиком А.М.Муавром в 1733 г., затем немецким оптико-математиком И.Г.Ламбертом в 1765 г. и деталь-

но изучено французским математиком П.С. Лапласом в 1795г. и немецким математиком К.Ф. Гауссом в 1821 г.

Аналогичным образом можно записать распределение истинных погрешностей Δa_i^* (Рис.6.2-б).

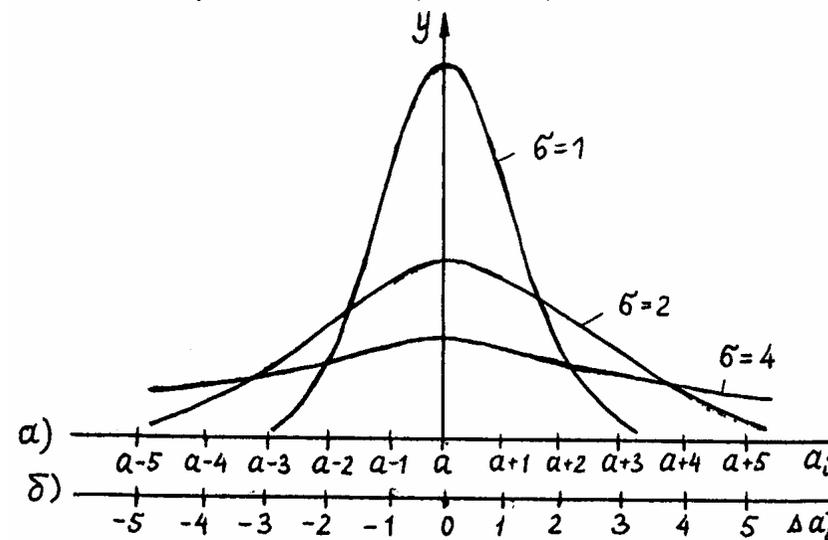


Рис. 6.2. а) Кривые $y(a_i) = [1/(2\pi\sigma)^{1/2}] \cdot \exp [-(a_i - a)^2 / 2\sigma^2]$ для разных значений σ . По оси абсцисс отложены единицы подходящим образом выбранного масштаба. Значения σ - в тех же единицах.

б) Кривые $y(\Delta a_i^*) = [1/(2\pi\sigma)^{1/2}] \cdot \exp [-(\Delta a_i^*)^2 / 2\sigma^2]$ для тех же значений σ .

$$\begin{aligned} y(\Delta a_i^*) &= [1/(2\pi\sigma)^{1/2}] \cdot \exp [-(\Delta a_i^*)^2 / 2\sigma^2] = \\ &= [1/(2\pi\sigma)^{1/2}] \cdot \exp [-(\Delta a_i^* - 0)^2 / 2\sigma^2] \end{aligned} \quad (6.9)$$

Индекс i , оставленный у Δa_i^* , означает, что речь идет о распределении вероятностей появления *погрешности отдельного измерения*.

Функция $y(a_i)$ или $y(\Delta a_i^*)$ называется *плотностью распределения вероятностей* [в какой-то мере понятие плотности вероятности можно сопоставить с понятием

плотности массы: как по распределению плотности массы можно определить полную массу тела, так и по распределению плотности вероятности можно найти полную вероятность].

Нормальное распределение, как отмечалось ранее, характеризуется двумя параметрами: 1) *генеральным средним* значением случайной величины и 2) *дисперсией* (или дисперсией генеральной совокупности).

Генеральное среднее значение представляет собой то значение, относительно которого происходит разброс случайных величин. Другими словами, генеральное среднее значение определяется абсциссой оси симметрии кривой нормального распределения. Так, например, в случае распределения отдельных результатов измерений генеральным средним значением будет “истинное” значение a (в уравнении 6.8, рис. 6.2-а). В этом случае распределения истинных абсолютных погрешностей $y(\Delta a_i^*)$ это генеральное среднее равно нулю (рис. 6.2-б).

Дисперсия σ^2 характеризует быстроту уменьшения вероятности появления погрешности Δa_i с ростом величины этой погрешности.

Под *генеральной совокупностью* подразумевается все множество *возможных* значений измерений a_i или возможных значений погрешностей Δa_i .

На рис. 6.2-а и 6.2-б приведены кривые $y = f(a_i)$ и $y = f(\Delta a_i^*)$ для трех значений σ : $\sigma = 1$, $\sigma = 2$, $\sigma = 4$. Видно, что при малых значениях σ кривые $y = f(a_i)$ и $y = f(\Delta a_i^*)$ идут более круто и имеют большее значение y_{max} , чем при больших значениях σ . При этом площадь под кривыми $y = f(a_i)$ и $y = f(\Delta a_i^*)$ с различными значениями σ одинаковы. Кривые $y = f(a_i)$ и $y = f(\Delta a_i^*)$ симметрично расположены относительно ординаты, на которой

$$y = y_{max} = [1/(2\pi\sigma)^2]^{1/2}, \Delta a_i^* = 0, a = a_{cp}$$

Распределение (6.9) получается при рассмотрении относительных частот появления абсолютных погрешностей Δa_i^* в бесконечно узких интервалах

$\Delta a_i^* - (1/2)d(\Delta a_i^*), \Delta a_i^* + (1/2)d(\Delta a_i^*),$
где $d(\Delta a_i^*)$ - бесконечно малая величина.

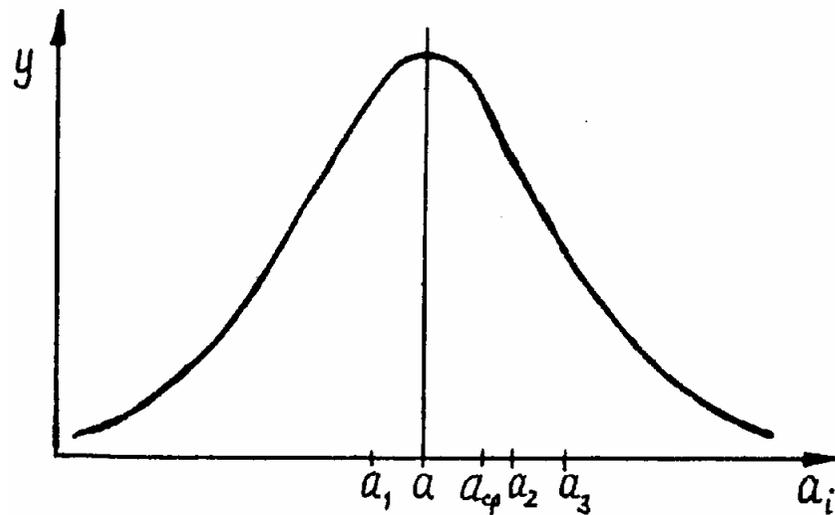


Рис.6.3. Взаимное расположение истинного значения a и среднего значения a_{cp} , полученных из трех измерений a_1, a_2 и a_3 .

Остановимся несколько подробнее на связи между истинным значением a измеряемой величины и средней величиной a_{cp} . На рис. 6.3 приведены положения a и a_{cp} , полученного из измеренных значений a_1, a_2 и a_3 .

Мы видим, что даже при фиксированных значениях a_1 и a_2 различные a_3 приводят к различному положению a_{cp} относительно a .

Так как вероятность появления разных значений $a_3 = a - \Delta a_3^*$ различна [Δa_3^* подчиняется нормальному закону (6.9)], то и вероятность появления разных значений a_{cp} так-

же различна - с увеличением величины $|a_{cp} - a|$ она уменьшается.

Таким образом, поскольку результаты отдельных измерений носят случайный характер, отклонение

$$\Delta a^* = a - a_{cp},$$

т.е. величина **абсолютной погрешности результата серии измерений**, также имеет случайный характер, так как оно зависит от вероятности появления того или иного значения a_{cp} .

При малом числе измерений n величина отдельного измерения, например, a_3 , довольно сильно влияет на величину a_{cp} . Так же сильно влияют на эту величину a и значения других измерений (a_1 и a_2). Однако при большом числе n измерений влияние величины отдельного измерения например, a_n , на величину a_{cp} становится значительно слабее, и отклонение Δa^* можно рассматривать как случайную величину, составленную из малых влияний величин отдельных измерений. Показывается, что распределение случайной величины Δa^* - абсолютной погрешности результата серии измерений - описывается нормальным законом (6.9) с иным значением дисперсии $\sigma_{a(cp)}$:

$$y = [1/\sigma_{a(cp)}(2\pi)^{1/2}] \cdot \exp[-(\Delta a^*)^2/2\sigma_{a(cp)}^2] \quad (6.10)$$

Вместо приближенного равенства (6.7) можно записать

$$(a_{cp} - \Delta a) \leq a \leq (a_{cp} + \Delta a)$$

или

$$a = a_{cp} \pm \Delta a$$

но величина Δa - оценка абсолютной погрешности результата - остается пока неопределенной.

Следует различать Δa^* - случайную величину (возможное значение Δa^*) и Δa - частное значение этой величины, проявившееся в данной серии измерений или заданное для получения определенного значения надежности.

Интервал $(a_{cp} \pm \Delta a)$ назовем **доверительным интервалом**, в который по определению попадает истинное значение a измеряемой величины с заданной вероятностью.

Надежностью результата серии измерений называется вероятность α того, что истинное значение a измеряемой величины попадает в данный доверительный интервал. Эта величина α выражается или в долях единицы, или в процентах. Чем больше величина доверительного интервала $(a_{cp} \pm \Delta a)$, т.е. чем больше задаваемая погрешность результата измерений Δa , тем с большей надежностью искомая величина a попадает в этот интервал. Естественно, что величина надежности α будет зависеть от числа n произведенных измерений, а также от величины задаваемой погрешности Δa . Так, например, при $n \geq 30$, выбирая Δa равным значению $\sigma_{a(cp)}$, получаем величину надежности $\alpha \approx 0.68$ (точнее 0.68289). На рис. 6.4-а эта величина надежности изображена заштрихованной площадью под кривой нормального распределения (вся площадь под кривой равна единице). Другими словами, за пределы доверительного интервала $(a_{cp} \pm \sigma_{a(cp)})$ при повторении серий по n измерений попадет $(1-\alpha)$ доля от числа всех серий, т.е. примерно в 32 % всех серий Δa^* будет больше Δa . Аналогично, выбирая Δa равным значению $2\sigma_{a(cp)}$, получим значение надежности, равное $\alpha = 0.95$, за пределы доверительного интервала $(a_{cp} \pm 2\sigma_{a(cp)})$ выпадет 5% результатов всех серий (см. рис. 6.4-б). Наконец, выбирая Δa равным значению $3\sigma_{a(cp)}$, получим значение надежности $\alpha \approx 0.997$, т.е. за пределы доверительного интервала $(a_{cp} \pm 3\sigma_{a(cp)})$ выпадет 0.3% результатов всех серий (рис. 6.4-в). Перейдем теперь к рассмотрению Δa - оценки погрешности результата серии измерений, остававшейся до сих пор неопределенной. Из рис. 6.6 видно, что величина Δa может быть представлена в виде $\Delta a = k_\alpha \cdot \sigma_{a(cp)}$, где k_α - не-

который численный коэффициент, зависящий от надежности α .

Этот коэффициент может быть принят за меру, характеризующую величину доверительного интервала, а следовательно, и величину Δa абсолютной погрешности результата измерений при заданной надежности α .

Остается установить, как выражается величина σ через измеряемые величины. В случае большого числа измерений ($n \rightarrow \infty$) величина дисперсии σ^2 , входящая в уравнение (6.9), оказывается равной среднему квадрату погрешности отдельного измерения ΔS_n^{*2}

$$\Delta S_n^{*2} = \Sigma(\Delta a_i^*)^2 / n \quad (6.11)$$

Это выражение нуждается в некотором преобразовании.

Дело в том, что точное значение искомой величины a нам неизвестно, и поэтому погрешности Δa_i^* не могут быть вычислены. Вместо погрешностей Δa_i^* находят обычно “измеряемые” абсолютные погрешности Δa_i , равные

$$\Delta a_i = a_{cp} - a_i \quad (6.12)$$

Все множество возможных значений Δa_i (т.е. генеральная совокупность) распределено по закону, аналогичному закону (6.9):

$$\begin{aligned} y(\Delta a_i) &= [1/(2\pi\sigma)^{1/2}] \cdot \exp [-(a_{cp} - a_i)^2/2\sigma^2] = \\ &= [1/(2\pi\sigma)^{1/2}] \cdot \exp [-(\Delta a_i)^2/2\sigma^2] \end{aligned} \quad (6.13)$$

Значение дисперсии σ^2 в этом уравнении (законе) совпадает со значением дисперсии в законе (6.9).

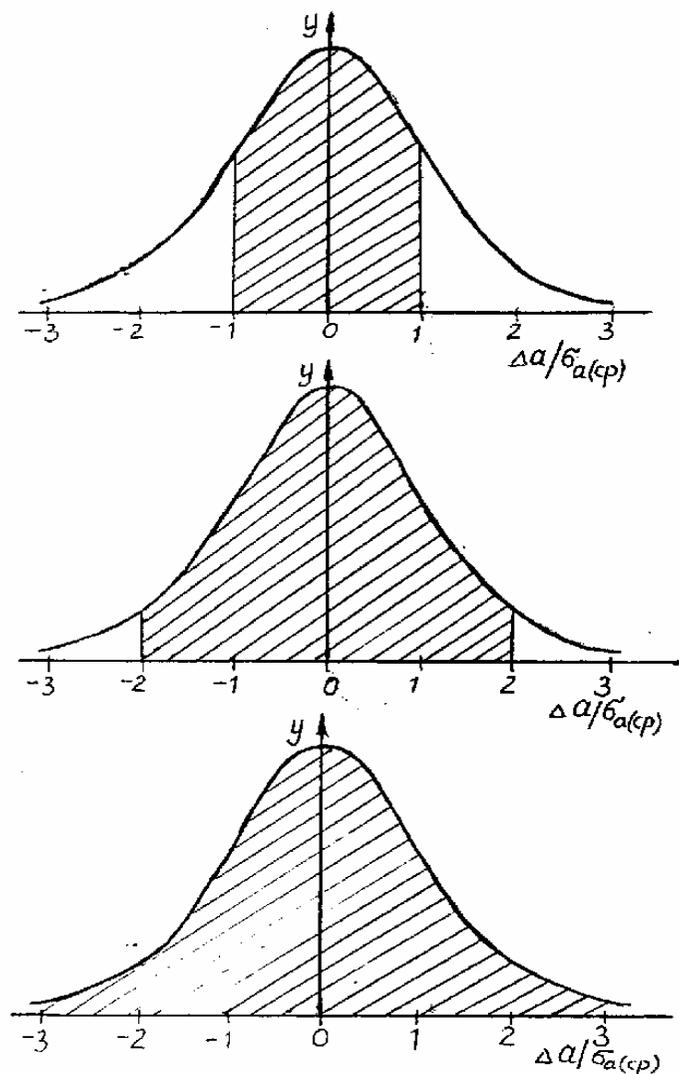


Рис.6.4.Значения надежности α (заштрихованная площадь) при разных значениях $k = \Delta a / \sigma_{a(cp)}$:
а) $k = 1$, $\alpha = 0.68$; б) $k = 2$, $\alpha = 0.95$; в) $k = 3$, $\alpha = 0.997$.

Следует отметить, что если при конечном числе n измерений все значения Δa_i^* ($i = 1, 2, \dots, n$) являются независимыми [поскольку измерения a_i ($i = 1, 2, \dots, n$) полагаются независимыми], то из n величин Δa_i (при $i = 1, 2, \dots, n$) независимыми являются лишь $(n-1)$ величин, так как среднеарифметическое значение a_{cp} , входящее в определение погрешностей Δa_i (уравнение 6.10), само определяется из этих же n измерений a_i (при $i = 1, 2, \dots, n$), и потому погрешности Δa_i подчиняются очевидному тождеству

$$\Sigma \Delta a_i \equiv 0 \quad (6.14)$$

[При конечном числе n величина a_{cp} называется *выборочным средним* или средним выборки (в отличие от генерального среднего, получающегося при $n = \infty$). Выборка означает, что из бесконечного множества (генеральной совокупности) возможных значений a_i берется наугад n значений].

Действительно, по определению погрешностей Δa_i имеем

$$\begin{aligned} \Delta a_1 &= a_{cp} - a_1, \\ \Delta a_2 &= a_{cp} - a_2, \\ &\dots\dots\dots \\ \Delta a_n &= a_{cp} - a_n, \end{aligned}$$

суммируя левые и правые части этих равенств, получаем

$$\Sigma \Delta a_i = n \cdot a_{cp} - \Sigma a_i,$$

по определению среднеарифметического значения (6.3)

$$\Sigma \Delta a_i = \Sigma a_i - \Sigma a_i \equiv 0.$$

В силу этого, когда истинное значение a неизвестно, оценкой дисперсии σ^2 является так называемая *выборочная дисперсия* или *дисперсия* выборки ΔS_n^2 :

$$\Delta S_n^2 = \Sigma (\Delta a_i)^2 / (n-1) \quad (6.15)$$

Отметим, что при ограниченном числе n величина ΔS_n^2 является лишь оценкой дисперсии σ^2 , а не равна ей.

Следует отметить еще, что из измерений мы можем непосредственно определить лишь величину ΔS_n^2 , а не величину σ^2 .

Корень квадратный из выборочной дисперсии определяет так называемую *среднеквадратичную погрешность отдельного измерения*

$$\Delta S_n = + [\Sigma (\Delta a_i)^2 / (n-1)]^{1/2} \quad (6.16)$$

Покажем, как найти оценку погрешности результата всей серии из n измерений, т.е. величину

$$\Delta a = a - a_{cp},$$

с заданным значением надежности a .

Для этого найдем прежде всего, как связаны между собой дисперсии $\sigma_{a(cp)}^2$ и σ^2 , т.е. дисперсии распределения погрешностей результата серии измерений и погрешностей отдельных измерений.

Для этой цели преобразуем соотношение

$$\begin{aligned} \Delta S_n^{*2} &= \Sigma (\Delta a_i^*)^2 / n = \\ &= (1/n) \cdot \Sigma (a - a_i)^2 = (1/n) \cdot \Sigma (a - a_{cp} + a_{cp} - a_i)^2 = \\ &= (1/n) \cdot \Sigma (\Delta a_i^* + \Delta a_i)^2 = \\ &= (1/n) \cdot \Sigma \Delta a_i^{*2} + (2\Delta a_i^*/n) \cdot \Sigma \Delta a_i + (1/n) \cdot \Sigma \Delta a_i^2 = \\ &= \Delta a^{*2} + (1/n) \cdot \Sigma \Delta a_i^2 \end{aligned}$$

т.е.

$$\Delta S_n^{*2} = \Delta a^{*2} + [(n-1)/n] \cdot \Delta S_n^2, \quad (6.17)$$

где ΔS_n^2 определяется соотношением (6.15). При этом мы учитываем соотношение (6.14).

Допустим, что повторяя серии измерений по n измерений в каждой N раз, мы получили средние значения $a_{1(cp)}, a_{2(cp)}, \dots, a_{N(cp)}$ и погрешности результатов измерений:

$$\begin{aligned} (\Delta a)_1 &= (a - a_{1(cp)}), (\Delta a)_2 = (a - a_{2(cp)}), \dots, (\Delta a)_N = \\ &= (a - a_{N(cp)}). \end{aligned}$$

Сравнивая распределения (6.10) и (6.9), можно записать

$$\Delta S_{a(cp)}^2 = (1/N) \cdot \Sigma (\Delta a)_j^2 = (\Delta a)^2$$

где черта сверху означает усреднение по всем N сериям.

При большом числе N серий величина $\Delta S_{a(cp)}^2 \rightarrow \sigma_{a(cp)}^2$ и усредняя равенство (6.17) по большому числу N серий, получаем

$$\Delta S_{a(cp)}^2 = (\overline{\Delta a})^2 = \overline{\Delta S_n^2} - [(n-1)/n] \cdot \overline{\Delta S_n^2} \quad (6.18)$$

Как отмечалось ранее, при большом числе измерений n в каждой серии

$$\Delta S_n^2 \rightarrow \sigma^2 \text{ и } \overline{\Delta S_n^2} \rightarrow \sigma^2$$

для любой из N серий, поэтому, переходя в (6.18) к выражениям $n \rightarrow \infty$ и $N \rightarrow \infty$, получаем связь между дисперсиями $\sigma_{a(cp)}^2$ и σ^2 :

$$\sigma_{a(cp)}^2 = \sigma^2 - [(n-1)/n] \cdot \sigma^2 = \sigma^2/n \quad (6.19)$$

т.е. дисперсия $\sigma_{a(cp)}^2$ результата серии из n измерений в n раз меньше дисперсии σ^2 отдельных измерений.

При ограниченном числе n измерений приближенным выражением $\sigma_{a(cp)}^2$ будет $\Delta S_{a(cp)}^2$:

$$\Delta S_{a(cp)}^2 = \Delta S_n^2/n = \Sigma(\Delta a_i^2)/n(n-1) \quad (6.20)$$

отсюда *среднеквадратичная погрешность результата серии измерений*

$$\Delta S_{a(cp)} = (\Delta S_{a(cp)}^2)^{1/2} = [\Sigma(\Delta a_i^2)/n(n-1)]^{1/2} \quad (6.21)$$

Оценки дисперсий σ^2 , полученные в (6.11) и (6.15), и дисперсии $\sigma_{a(cp)}^2$, полученные в (6.20), являются предельными, справедливыми лишь при $n \rightarrow \infty$, т.е. при больших величинах n .

При небольшом числе измерений (практически при $n < 20$) при расчете Δa при заданной надежности необходимо вводить вместо коэффициентов k_α , рассмотренных выше, коэффициенты Стьюдента, зависящие от числа произведенных измерений n и от величины надежности α :

$$t_\alpha(n) = \Delta a / \Delta S_{a(cp)} = \Delta a / (\Delta S_n / n^{1/2}) \quad (6.22)$$

где $\Delta S_{a(cp)}$ определяется соотношением (6.21), а ΔS_n - соотношением (6.16). При $n \rightarrow \infty$ коэффициенты t_α переходят в коэффициенты k_α .

Таким образом, чтобы получить оценки границ доверительного интервала для a при малых n вводят новый коэффициент t_α . Этот коэффициент был предложен английским математиком и химиком В.С.Госсетом, публиковавшим свои работы под псевдонимом "Стьюдент" - студент, и получил впоследствии название *коэффициента Стьюдента*.

	1-я серия	2-я серия	3-я серия
Показатели	x_1	x_1	x_1
	x_2	x_2	x_2
	x_3	x_3	x_3
	x_4	x_4	x_4
	x_5	x_5	x_5
Среднее значение x_{cp}	$x_{1(cp)}$	$x_{2(cp)}$	$x_{3(cp)}$
Число измерений n	n_1	n_2	n_3
Число степеней свободы k	$k_1 = n_1 - 1$	$k_2 = n_2 - 1$	$k_3 = n_3 - 1$
Дисперсия	S_1^2	S_2^2	S_3^2

VI.1.3.2. Сравнение результатов нескольких серий измерений

Если измерения проводятся несколькими сериями, каждая из которых характеризуется своими значениями величин a_{cp} , S^2 и n , то истинное значение величины a рассчитывается по данным всех серий, представленных в таблице.

Дисперсия, вычисленная по всей сумме полученных результатов,

$$S_n^2 = [S_1^2(n_1 - 1) + S_2^2(n_2 - 1) + S_3^2(n_3 - 1)] / (n_1 + n_2 + n_3 - 3)$$

Коэффициент нормированных отклонений $t_{\alpha k}$ (коэффициент Стьюдента) выбирается для суммы степеней свободы во всех сериях измерений

$$K_n = \sum (n_i - 1)_i = (n_1 - 1) + (n_2 - 1) + (n_3 - 1)$$

Истинный результат в каждой из серии измерений соответственно равен:

$$\begin{aligned} a_1 &= x_{1(cp)} \pm t_{\alpha k(n)} \cdot S_n / (n_1)^{1/2}, \\ a_2 &= x_{2(cp)} \pm t_{\alpha k(n)} \cdot S_n / (n_2)^{1/2}, \\ a_3 &= x_{3(cp)} \pm t_{\alpha k(n)} \cdot S_n / (n_3)^{1/2}, \end{aligned}$$

Для проверки значимости различия между данными измерений различных серий применяют t - и F - критерии.

VI.1.3.2.1. Использование критерия $t_{\alpha, k}$

Величина $t_{\alpha k}$ определяется по данным 2 серий измерений как разность между двумя средними значениями, деленная на их стандартное отклонение:

$$\begin{aligned} t_{\alpha k} &= (x_{1(cp)} - x_{2(cp)}) / [S_n^2 (1/n_1 + 1/n_2)]^{1/2} = \\ &= [(x_{1(cp)} - x_{2(cp)}) / S_n] / [n_1 \cdot n_2 / (n_1 + n_2)]^{1/2} \end{aligned}$$

где $S_n^2 (1/n_1 + 1/n_2)$ - дисперсия разности $(x_{1(cp)} - x_{2(cp)})$, равная сумме обеих дисперсий.

По данным обеих серий измерений рассчитывают величину $t_{\alpha k}$ и сравнивают ее с табличными значениями (табл.6.5) $t_{\alpha k}$, соответствующими $(n_1 + n_2 - 2)$ степеням свободы.

Если абсолютное значение рассчитанной величины $t_{\alpha k}$ меньше табличного при $\alpha = 0.95$, то считают, что различия данных в обеих сериях измерений значимые. Если же эта разница в величинах $t_{\alpha k}$ незначительная или $t_{\alpha k}$ (расч.) $> t_{\alpha k}$ (из табл.6.1), то считают, что статистически значимого расхождения нет.

VI.1.3.2.2. Использование критерия F

Критерий F представляет собой отношение дисперсий сравнимых серий измерений $F = S_1^2 / S_2^2$

Таблица 6.1

Коэффициент нормированных отклонений - коэффициент Стьюдента при $t_{\alpha, k} = 0.95$

n	$t_{\alpha, k}$	n	$t_{\alpha, k}$	n	$t_{\alpha, k}$
2	12.076	8	2.365	14	2.160
3	4.303	9	2.306	15	2.145
4	3.182	10	2.262	16	2.131
5	2.776	11	2.228	17	2.120
6	2.571	12	2.201	18	2.110
7	2.447	13	2.179	19	2.103

Значения величины F в статистических таблицах зависят от степеней свободы k_1 и k_2 сравниваемых дисперсий S_1^2 и S_2^2 . Обычно $F = S_1^2 / S_2^2 > 1$, т.е. $S_1^2 > S_2^2$ или $k_2 > k_1$.

Таблица 6.2

Значения величины F при $\alpha = 0.95$

k_2	k_1				
	2	3	4	5	6
2	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33
3	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94
4	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16
5	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95
6	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28
∞	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10

По данным обеих серий измерений рассчитывают величину F и сравнивают ее с табличными значениями при $\alpha = 0.95$ (табл. 6.2).

Если расчетная величина F превысит соответствующее табличное значение, то различие в данных сравниваемых серий измерений считают *значимыми*, а когда расчетная величина меньше соответствующего табличного значения, то считают, что в сравниваемых сериях данных *статистически значимого расхождения нет*. Поскольку между данными нескольких серий измерений различия незначительны (только за счет случайных погрешностей), то рассчитывают среднее арифметическое x_{cp} по данным измерений всех серий:

$$x_{cp} = (n_1 x_{1(cp)} + n_2 x_{2(cp)} + \dots + n_p x_{p(cp)}) / (n_1 + n_2 + \dots + n_p)$$

где $x_{i(cp)}$ - среднее арифметическое в i -серии измерений.

Дисперсия данных всех серий

$$S^2 = [n_1 S_1^2 + n_2 S_2^2 + \dots + n_p S_p^2 + n_1 (x_{1(cp)} - x_{cp})^2 + n_2 (x_{2(cp)} - x_{cp})^2 + \dots + n_p (x_{p(cp)} - x_{cp})^2] / (n_1 + n_2 + \dots + n_p)$$

Выбрав из табл. 6.1 величину $t_{\alpha,k}$ для $\alpha = 0.95$ и $(n_1 - 1) + (n_2 - 1) + \dots + (n_p - 1)$ степеней свободы, рассчитывают точность определения ε_α и доверительный интервал для истинной величины a :

$$\varepsilon_\alpha = t_{\alpha,k} \cdot S / (n_1 + n_2 + \dots + n_p)^{1/2}$$

$$a = x_{cp} \pm \varepsilon_\alpha$$

VI.1.3.3. Выявление и исключение промахов (грубых ошибок) из серии измерений

Если серия из небольшого числа измерений содержит грубую ошибку (грубую погрешность) - *промах*, то наличие этого промаха может сильно исказить как среднее значение измеряемой величины, так и границы доверительного интервала. Поэтому из окончательного результата необходимо исключить этот промах. Обычно промах имеет резко отличающееся от других измерений значение. Однако это отклонение от значений других измерений не является основанием для исключения этого измерения как промаха, пока

не проверено, не является ли это отклонение следствием статистического разброса.

Из рис. 6.4 видно, что появление при измерении значения, отклоняющегося от истинного значения (или его среднего значения) на величину, превышающую 2σ или тем более 3σ , маловероятно. Вероятность β_1 появления такого отклонения при одном измерении равна $\beta_1 = 1 - \alpha = 0.05$ и 0.03 , соответственно (α - задаваемая величина надежности). Эта вероятность β возрастает при увеличении числа измерений n . Действительно, если надежность нахождения значения одного измерения в доверительном интервале $(-k_\alpha \sigma, +k_\alpha \sigma)$ равна α , то при n -кратном повторении измерений надежность нахождения значений *всех* n измерений внутри доверительного интервала $(-k_\alpha \sigma, +k_\alpha \sigma)$ уменьшается до α^n . (Вероятность одновременного появления независимых событий равна произведению вероятностей отдельных событий). Отсюда получаем, что вероятность появления при одном измерении значения (измерения), выходящего за пределы доверительного интервала $(-k_\alpha \sigma, +k_\alpha \sigma)$, равна $\beta_1 = 1 - \alpha$, а при n измерениях

$$\beta = (1 - \alpha^n) = [1 - (1 - \beta_1)^n] = 1 - 1 + n\beta_1 - \dots = n\beta_1,$$

т.е. при малых β_1 вероятность β возрастает в n раз по сравнению с β_1 , т.е. $\beta = n\beta_1$.

Однако при проведении измерений величина σ неизвестна, и ее приходится определять по результату всей серии измерений. Известно, что определение величины σ по находимой непосредственно величине ΔS_n^2 связано при малом числе измерений n с большой погрешностью. Поэтому более целесообразно при выявлении промахов применять критерии, не связанные с величиной σ . Такой критерий получается, если вместо распределения случайной величины $\Delta a / \sigma$ рассматривать распределение другой случайной величины

$$v = (a_{(max)} - a_{cp}) / [(n-1)/n]^{1/2} \cdot \Delta S_n$$

или

$$v = (a_{cp} - a_{(min)}) / [(n-1)/n]^{1/2} \cdot \Delta S_n,$$

где $\Delta S_n = \{[1/(n-1)] \cdot \sum \Delta a_i^2\}^{1/2}$, $a_{(max)}$ - наибольшее значение измеренной величины в серии из n измерений, $a_{(min)}$ - наименьшее значение в этой же серии.

Это распределение имеет вид

$$\varphi(v) = \{1/[\pi(n-1)]^{1/2}\} \cdot \{\Gamma(n-1)/2\} / \{\Gamma(n-1)/2\} \cdot \{1 - [v^2/(n-1)]\}^{(n-4)/2} \cdot |v| < (n-1)^{1/2} \text{ и } n \geq 3.$$

В табл. 6.3 приведены значения v_{max} - максимально возможные значения $v_{(n)}$, возникающие вследствие статистического разброса, соответствующие заданной надежности α .

Как видно из табл. 6.3, значения v_{max} возрастают с увеличением надежности α , т.е. с уменьшением β , и увеличением числа измерений n . Это означает, что вероятность появления больших отклонений, возникающих вследствие статистического разброса, растет при увеличении числа измерений.

Если резко выделяющееся значение измерения $a_{(max)}$, полученное в серии из n измерений, соответствует величине $v_{(n)} > v_{max}$ при заданном значении надежности $\alpha = 1 - \beta$, то это означает, что данное значение $a_{(max)}$ не совместимо с исходным предположением о нормальном законе распределения и его **нужно рассматривать как промах** и исключить из серии n измерений и определить новые значения a_{cp} и Δa для серии из оставшихся $(n-1)$ измерений.

Если же величина $v_{(n)}$, соответствующая значению $a_{(max)}$, меньше v_{max} для этого же числа n при заданной надежности α , то это резко выделяющееся измерение $a_{(max)}$ является следствием статистического разброса и нет оснований считать его промахом.

Аналогичным образом следует выявлять и исключать резко выделяющееся в сторону занижения значение $a_{(min)}$, пользуясь для этого критерием

$$v = (a_{cp} - a_{(min)}) / [(n-1)/n]^{1/2} \cdot \Delta S_n$$

Таблица 6.3

n	$\alpha = 0.90;$ $\beta = 0.10$	$\alpha = 0.95;$ $\beta = 0.05$	$\alpha = 0.99;$ $\beta = 0.01$
3	1.41	1.41	1.41
4	1.64	1.69	1.72
5	1.79	1.87	1.96
6	1.89	2.00	2.13
7	1.97	2.09	2.26
8	2.04	2.17	2.37
9	2.10	2.24	2.46
10	2.15	2.29	2.54

Приведем пример применения табл. 6.3. Пусть при количественном определении серы были получены следующие значения, приведенные во втором столбце представленной ниже табл. 6.4.

Возьмем $g_0 = 155.0$ мг и вычислим величины $(g_i - g_0)$ и $(g_i - g_0)^2$. Эти значения приведены в третьем и четвертом столбцах табл. 6.4.

Таблица 6.4

n	g_i , мг	$(g_i - g_0)$, мг	$(g_i - g_0)^2$, мг ²
1	153.4	-1.6	2.56
2	154.6	-0.4	0.16
3	154.7	-0.3	0.09
4	155.0	0	0
5	164.3	+9.3	86.49
6	154.5	-0.5	0.25
	Сумма	+6.5	89.55

Тогда

$$g_{cp} = g_0 + (1/n)\Sigma(g_i - g_0) = 155.0 + 6.5/6 = 156.08 \text{ мг}$$

Отсюда получаем $g_{cp} - g_0 = 1.08 \text{ мг}$.

Проверим, не является ли значение $g_5 = 164.3 \text{ мг}$, полученное при пятом измерении массы, промахом (или грубой ошибкой), так как оно сильно отличается от других значений. Для этого найдем величину $[(n-1)/n] \cdot \Delta S_n^2$:

$$\begin{aligned} [(n-1)/n] \cdot \Delta S_n^2 &= (1/n)\Sigma(g_i - g_{cp})^2 = \\ &= (1/n)\Sigma[(g_i - g_0)^2 - n(g_{cp} - g_0)^2] = \\ &= (1/6) \cdot (89.55 - 6 \cdot 1.08^2) = 14.925 - 1.166 = 13.76 \text{ мг}^2 \end{aligned}$$

Отсюда

$$\{[(n-1)/n] \cdot \Delta S_n^2\}^{1/2} = (13.76)^{1/2} = 3.71 \text{ мг}$$

Подсчитаем величину $v_{(5)}$:

$$\begin{aligned} v_{(5)} &= (g_{(5)} - g_{cp}) / \{[(n-1)/n] \cdot \Delta S_n^2\}^{1/2} = \\ &= (164.3 - 156.08) / 3.71 = 2.22 \end{aligned}$$

Здесь $g_{(5)}$ - наибольшее значение g_i в серии из шести результатов количественного определения серы в образце.

Из табл. 6.3 находим при $n = 6$ для надежности $\alpha = 0.95$ значение $v_{max} = 2.00$. Видно, что $v_{(5)} > v_{max}$, т.е. $2.22 > 2.00$. Это означает, что измерение $g_{(5)} = 164.3 \text{ мг}$ является промахом и его следует исключить из серии измерений.

После исключения получаем, принимая $g_0 = 154.0 \text{ мг}$, следующие данные, представленные в табл. 6.5.

Из данных табл. 6.5 получаем

$$g_{cp} = g_0 + (1/n)\Sigma(g_i - g_0) = 154.0 + 2.2/5 = 154.44 \text{ мг}$$

$$g_{cp} - g_0 = 0.44 \text{ мг}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{g(cp)}^2 &= [1/n(n-1)] \cdot \Sigma[(g_i - g_0)^2 - n(g_{cp} - g_0)^2] = \\ &= (1/5 \cdot 4) \cdot (2.46 - 5 \cdot 0.44^2) = 0.123 - 0.048 = 0.075 \text{ мг}^2, \end{aligned}$$

$$\Delta S_{g(cp)} = (0.075)^{1/2} = 0.274 \text{ мг}$$

Из табл. 6.1 находим коэффициент Стьюдента t_α при $n = 5$ для $\alpha = 0.95$. Он равен $t_\alpha = 2.776$. Следовательно, погрешность серии из пяти величин равна

$$\Delta g = t_\alpha \cdot \Delta S_{g(cp)} = 2.776 \cdot 0.274 = 0.761 \text{ мг} \approx 0.8 \text{ мг}$$

Таким образом, окончательный результат при количественном определении серы можно представить в виде

$$g = g_{cp} \pm \Delta g = (154.4 \pm 0.8) \text{ мг}$$

Таблица 6.5

n	g_i , мг	$(g_i - g_0)$, мг	$(g_i - g_0)^2$, мг ²
1	153.4	-0.6	0.36
2	154.6	+0.6	0.36
3	154.7	+0.7	0.49
4	155.0	+1.0	1.00
5	154.5	+0.5	0.25
	Сумма	+2.2	2.46

Сохранение промаха в предыдущей серии из шести измерений (вместо серии из пяти измерений, полученной выше) привело бы к значению

$$g = g_{cp} \pm \Delta g = (156.1 \pm 3.4) \text{ мг}$$

Т.е. резко изменило бы как *среднее значение измеряемой величины*, так и *погрешность результата измерения*.

Существует еще несколько способов обнаружения и исключения грубых ошибок (промахов) из серии измеренных величин.

а) Правило $(2)^{1/2} \cdot \Delta g$. Статистически обрабатываемые данные не должны отличаться друг от друга на величину, превышающую $(2)^{1/2} \cdot \Delta g$, т.е. $|g_{cp} - g_k| < (2)^{1/2} \cdot \Delta g$. При этом, если $|g_{cp} - g_k| > (2)^{1/2} \cdot \Delta g$, то сомнительную величину g_k следует исключить и обработку результатов вести при числе измерений $(n-1)$.

б) Правило $3 \cdot S_{g(cp)}$ или $3 \cdot S/(n)^{1/2}$. При этом должно соблюдаться неравенство $|g_{cp} - g_k| < 3 \cdot S/(n)^{1/2}$. В противном случае значение измеряемой величины g_k исключают из статистически обрабатываемого ряда.

VI.1.3.4. Погрешности косвенных измерений

Пусть искомая величина z определяется из прямых измерений величины a , причем $z = f(a)$.

Обозначим точное значение результата косвенных измерений через

$$z = z_{cp} \pm \Delta z = f(a_{cp} \pm \Delta a)$$

где $a = a_{cp} \pm \Delta a$, $z_{cp} = f(a_{cp})$. Полагая величину абсолютной погрешности прямых измерений Δa очень малой по сравнению с a_{cp} , можно для определения погрешности косвенных измерений

$$\Delta z_{z(cp)} = \{[f(a) - f(a_{cp})]^2\}^{1/2} = f(a) - f(a_{cp})$$

воспользоваться связью дифференциала функции df с бесконечно малым изменением аргумента

$$df(a) = (df/da) \cdot da.$$

Абсолютная погрешность результата косвенных измерений в этом случае равна

$$\Delta z_{z(cp)} = df(a) = f(a_{cp} + \Delta a) - f(a_{cp}) = (df/da) \cdot (a_{cp}) \Delta a \quad (6.23)$$

где Δa определяется соотношениями (6.21) и (6.22).

Относительная погрешность равна

$$\varepsilon_z = f'(a_{cp})/f(a_{cp}) \cdot \Delta a \cdot 100\%$$

или, полагая, $\Delta a \approx da$ и $\Delta z \approx dz$,

$$\varepsilon_z = df(a)/f(a) = d(\ln a),$$

где знак d после дифференцирования следует заменить на знак Δ .

Рассмотрим теперь случай, когда искомая величина является функцией двух переменных a и b , значения которых определяются непосредственно из серий k и m измерений соответственно:

$$z = f(a, b)$$

Остановимся сначала на простейшем случае:

$$z = a + b,$$

причем величина a определяется из серии k измерений a_i ($i = 1, 2, \dots, k$), а величина b - из серии m измерений b_j ($j = 1, 2, \dots, m$).

Истинные значения a и b связаны со средними значениями a_{cp} и b_{cp} , соотношениями

$$a = a_{cp} + \Delta a^*, \quad b = b_{cp} + \Delta b^*$$

Если обозначить среднее значение функции через $z_{cp} = a_{cp} + b_{cp}$, то средний квадрат отклонения z от z_{cp} равен

$$\begin{aligned} \Delta z^2 &= \overline{(z - z_{cp})^2} = \overline{(a - a_{cp} + b - b_{cp})^2} = \overline{(\Delta a^* + \Delta b^*)^2} = \\ &= \overline{\Delta a^{*2}} + 2\overline{\Delta a^* \cdot \Delta b^*} + \overline{\Delta b^{*2}} = \Delta a^2 + \Delta b^2 \end{aligned}$$

Здесь черта сверху означает усреднение по распределению соответствующих случайных величин. В данном уравнении член $2\Delta a^* \cdot \Delta b^*$ равен нулю в силу симметрии кривых распределения величин Δa^* и Δb^* .

Аналогично, если

$$z = Q \cdot a + R \cdot b,$$

где Q и R - постоянные, получаем

$$\Delta z^2 = Q^2 \cdot \Delta a^2 + R^2 \cdot \Delta b^2$$

В самом общем случае, когда

$$z = f(a, b)$$

можно показать, что

$$\Delta z^2 = (\partial f/\partial a)^2 \cdot \Delta a^2 + (\partial f/\partial b)^2 \cdot \Delta b^2$$

и, следовательно,

$$\Delta z = [(\partial f/\partial a)^2 \cdot \Delta a^2 + (\partial f/\partial b)^2 \cdot \Delta b^2]^{1/2} \quad (6.24)$$

Здесь $\partial f/\partial a$ и $\partial f/\partial b$ - частные производные функции $f(a, b)$ по переменным a и b соответственно. Частная производная функции многих переменных f по одной переменной, например a , является обычной производной функции f по a , причем другая переменная b считается постоянным параметром. Все производные в выражении (6.24) вычисляются при значениях $a = a_{cp}$ и $b = b_{cp}$.

Универсального способа оценки границ доверительного интервала при заданной надежности для результата косвенных измерений до сих пор не существует. Более того, даже для оценки границ доверительного интервала разности

двух величин в литературе имеются противоречивые рекомендации. Поэтому предлагается простой, хотя и недостаточно строгий способ оценки α при косвенных измерениях.

Если $n < 20$ и $m < 20$, то погрешности Δa и Δb определяются с помощью коэффициентов Стьюдента для *одного и того же* значения надежности α .

Относительная погрешность равна

$$\varepsilon_z = \Delta z / z$$

где Δz определяется соотношением (6.24).

Аналогично для

$$z = f(a, b, c \dots)$$

получим

$$\Delta z = [(\partial f / \partial a)^2 \cdot \Delta a^2 + (\partial f / \partial b)^2 \cdot \Delta b^2 + (\partial f / \partial c)^2 \cdot \Delta c^2 + \dots]^{1/2}$$

Относительная погрешность равна также

$$\varepsilon_z = \Delta z / z_{cp}$$

и так как

$$(1/f) \cdot (\partial f / \partial a) = (\partial \ln f / \partial a),$$

$$(1/f) \cdot (\partial f / \partial b) = (\partial \ln f / \partial b),$$

$$(1/f) \cdot (\partial f / \partial c) = (\partial \ln f / \partial c), \dots,$$

то

$$\varepsilon_z^2 = (\Delta z / z_{cp})^2 = [(\partial \ln f / \partial a)^2 \cdot \Delta a^2 + (\partial \ln f / \partial b)^2 \cdot \Delta b^2 + (\partial \ln f / \partial c)^2 \cdot \Delta c^2 + \dots]$$

В частности, если

$$z = f(a, b, c, \dots) = a^\beta \cdot b^\gamma \cdot c^\delta,$$

где $\beta, \gamma, \delta, \dots$ могут принимать как положительные, так и отрицательные значения, то

$$\ln f = \beta \ln a + \gamma \ln b + \delta \ln c,$$

$$(\partial \ln f / \partial a) = \beta / a, (\partial \ln f / \partial b) = \gamma / b, (\partial \ln f / \partial c) = \delta / c,$$

$$\varepsilon_z^2 = \beta^2 \cdot \Delta a^2 / a_{cp}^2 + \gamma^2 \cdot \Delta b^2 / b_{cp}^2 + \delta^2 \cdot \Delta c^2 / c_{cp}^2 =$$

$$= \beta^2 \cdot \varepsilon_a^2 + \gamma^2 \cdot \varepsilon_b^2 + \delta^2 \cdot \varepsilon_c^2, \text{ т.е.}$$

$$\varepsilon_z = (\beta^2 \cdot \varepsilon_a^2 + \gamma^2 \cdot \varepsilon_b^2 + \delta^2 \cdot \varepsilon_c^2)^{1/2}$$

Рассмотрим несколько частных случаев.

а) Погрешность суммы двух величин:

$$z = a + b$$

$$\Delta z = (\Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$$

$$\varepsilon_z = (\Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2} / (a_{cp} + b_{cp})$$

б) Погрешность разности двух величин:

$$z = a - b$$

$$\Delta z = (\Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$$

$$\varepsilon_z = (\Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2} / (a_{cp} - b_{cp})$$

Видно, что при одной и той же величине абсолютной погрешности Δz , т.е. при одной и той же величине Δa и Δb , относительная погрешность разности может быть значительно больше относительной погрешности суммы при близких значениях a_{cp} и b_{cp} .

в) Погрешность произведения двух величин:

$$z = a \cdot b$$

$$\Delta z = (b_{cp}^2 \cdot \Delta a^2 + a_{cp}^2 \cdot \Delta b^2)^{1/2}$$

$$\varepsilon_z = (\varepsilon_a^2 + \varepsilon_b^2)^{1/2}$$

г) Погрешность отношения двух величин:

$$z = a/b$$

$$\Delta z = [(1/b_{cp}^2) \cdot \Delta a^2 + (a_{cp}^2/b^4) \cdot \Delta b^2]^{1/2}$$

$$\varepsilon_z = (\varepsilon_a^2 + \varepsilon_b^2)^{1/2}$$

Следует отметить, что если косвенные измерения проводятся в не воспроизводимых условиях, то значения функции вычисляются для каждого отдельного измерения, а границы доверительного интервала определяют в результате обработки вычисленных результатов косвенных измерений, т.е. самих функций, так же как это выполняется для прямых измерений.

Пример. При определении коэффициента вязкости жидкости путем изучения движения твердых шариков разного диаметра в этой жидкости получены результаты, представленные в табл. 6.6.

Поскольку величины, представленные ниже таблицы, известны с достаточно большой точностью, то можно пренебречь погрешностями измерений этих величин, а также

приборными погрешностями при измерении радиуса шарика и времени. Все величины взяты с тремя значащими цифрами.

Таблица 6.6

№	$r_{ш} \cdot 10^4, \text{ м}$	$t, \text{ сек}$	№	$r_{ш} \cdot 10^4, \text{ м}$	$t, \text{ сек}$
1	2.92	27.0	5	2.47	37.5
2	2.81	29.0	6	3.37	20.2
3	3.04	24.8	7	3.26	22.9
4	3.37	20.1	-	-	-

$\rho_{жс} = 1.24 \text{ г/см}^3 = 1.24 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; $\rho_{ш} = 9.70 \text{ г/см}^3 = 9.70 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; $g = 981 \text{ см/сек}^2 = 9.81 \text{ м/сек}^2$; $l = 7.80 \text{ см} = 7.80 \cdot 10^{-2} \text{ м}$; $R = 1.45 \text{ см} = 1.45 \cdot 10^{-2} \text{ м}$. Здесь $r_{ш}$ - радиус твердого шарика, t - время прохождения шариком расстояния l с установившейся скоростью v , $\rho_{жс}$ - плотность жидкости, $\rho_{ш}$ - плотность твердого шарика, g - ускорение

Значения коэффициента вязкости вычисляются на основании закона Стокса по формуле

$$\eta = (2/9) \cdot g \cdot r_{ш}^2 \cdot (\rho_{ш} - \rho_{жс}) / v \cdot (1 + 2.4 \cdot r/R),$$

учитывающей поправку на влияние конечного диаметра сосуда с жидкостью.

Вычислим сначала постоянный множитель

$$(2/9) \cdot g \cdot (\rho_{ш} - \rho_{жс}) = (2/9) \cdot 9.81 \cdot 8.46 \cdot 10^3 \text{ м/сек}^2 \cdot \text{кг/м}^3 = 1.844 \cdot 10^4 \text{ н/м}^3,$$

а затем вычислим переменные величины (табл. 6.7)

Рассматривая полученные значения коэффициента динамической вязкости, видим, что значение седьмого измерения резко выделяется по сравнению с остальными. Поэтому прежде всего следует выяснить, не является ли это измерение промахом (грубой ошибкой).

Для этой цели представим табл. 6.8 отклонений и квадратов отклонений η_i от произвольно выбранного значе-

ния $\eta_0 = 0.520 \text{ н·сек/м}^2$. Среднее значение $\eta_{ср}$, полученное в результате всей серии из семи измерений, равно

$$\eta_{ср} = \eta_0 + (1/n) \cdot \Sigma(\eta_i - \eta_0) = 0.520 + 4 \cdot 10^{-3} / 7 = 0.5206 \text{ н·сек/м}^2,$$

Таблица 6.7

№	$r_{ш}^2 \cdot 10^4, \text{ м}^2$	$v \cdot 10^3, \text{ м/сек}$	$r_{ш}^2 / v \cdot 10^5, \text{ м/сек}$	$1 + 2.4 \cdot r/R$	$(r^2/v) \cdot (1 + 2.4 \cdot r/R)^{-1} \cdot 10^5$
1.	8.53	2.89	2.95	1.05	2.81
2.	7.90	2.69	2.94	1.05	2.80
3.	9.24	3.14	2.94	1.05	2.80
4.	11.4	3.88	2.94	1.05	2.79
5.	6.10	2.08	2.93	1.04	2.82
6.	11.4	3.86	2.94	1.05	2.79
7.	10.6	3.41	3.11	1.05	2.96

Таблица 6.8

№	$\eta_i, \text{ н·сек/м}^2$	$\eta_i - \eta_0, \text{ н·сек/м}^2$	$(\eta_i - \eta_0)^2, \text{ н}^2 \cdot \text{сек}^2 / \text{м}^4$
1.	0.518	$-2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-6}$
2.	0.516	$-4 \cdot 10^{-3}$	$16 \cdot 10^{-6}$
3.	0.516	$-4 \cdot 10^{-3}$	$16 \cdot 10^{-6}$
4.	0.514	$-6 \cdot 10^{-3}$	$36 \cdot 10^{-6}$
5.	0.520	0	0
6.	0.514	$-6 \cdot 10^{-3}$	$36 \cdot 10^{-6}$
7.	0.546	$+26 \cdot 10^{-3}$	$676 \cdot 10^{-6}$
Сумма		$+4 \cdot 10^{-3}$	$784 \cdot 10^{-6}$

причем

$$\eta_{ср} - \eta_0 = 6 \cdot 10^{-4} \text{ н·сек/м}^2$$

Далее,

$$[(n-1)/n] \cdot \Delta S_n^2 = (1/n) \cdot \Sigma(\eta_i - \eta_{ср})^2 =$$

$$= (1/n)[\sum(\eta_i - \eta_0)^2 - n(\eta_{cp} - \eta_0)^2] =$$

$$= (1/7)[78400 - 7 \cdot 36] \cdot 10^{-8} = 11164 \cdot 10^{-8} \approx$$

$$\approx 1.12 \cdot 10^{-4} \text{ н}^2 \cdot \text{сек}^2 / \text{м}^4$$

Таким образом,

$$[(n-1)/n]^{1/2} \cdot \Delta S_n = 1.06 \cdot 10^{-2} \text{ н} \cdot \text{сек} / \text{м}^2$$

Отсюда получаем

$$v_7 = (\eta_7 - \eta_{cp}) / [(n-1)/n]^{1/2} \cdot \Delta S_n =$$

$$= (0.5460 - 0.5206) / 1.06 \cdot 10^{-2} = 2.54 / 1.06 = 2.40.$$

Из табл.6.3 находим значение v_{max} при $n = 7$ для $\alpha = 0.95$:

$$v_{max} = 2.09 < v(7)$$

Следовательно, значение $\eta(7) = 0.546 \text{ н} \cdot \text{сек} / \text{м}^2$ несовместимо с предположением о нормальном законе распределения значений измерений вязкости η , т.е. это измерение является, безусловно, промахом. Исключая данное измерение, мы получим серию из шести оставшихся измерений.

Найдем значение коэффициента динамической вязкости из этой серии измерений.

Для этого положим $\eta_0 = 0.510 \text{ н} \cdot \text{сек} / \text{м}^2$, после чего получим данные, представленные в табл. 6.9.

Таблица 6.9

№	$\eta_i, \text{ н} \cdot \text{сек} / \text{м}^2$	$(\eta_i - \eta_0), \text{ н} \cdot \text{сек} / \text{м}^2$	$(\eta_i - \eta_0)^2, \text{ н}^2 \cdot \text{сек}^2 / \text{м}^4$
1.	0.518	$8 \cdot 10^{-3}$	$64 \cdot 10^{-6}$
2.	0.516	$6 \cdot 10^{-3}$	$36 \cdot 10^{-6}$
3.	0.516	$6 \cdot 10^{-3}$	$36 \cdot 10^{-6}$
4.	0.514	$4 \cdot 10^{-3}$	$16 \cdot 10^{-6}$
5.	0.520	$10 \cdot 10^{-3}$	$100 \cdot 10^{-6}$
6.	0.514	$4 \cdot 10^{-3}$	$16 \cdot 10^{-6}$
Сумма		$38 \cdot 10^{-3}$	$268 \cdot 10^{-6}$

$$\eta_{cp} = \eta_0 + (1/n) \cdot \sum(\eta_i - \eta_0) =$$

$$= (5.10 \cdot 10^{-1} + 38 \cdot 10^{-3} / 6) = 5.163 \cdot 10^{-1} \text{ н} \cdot \text{сек} / \text{м}^2$$

$$\Delta S_{\eta(cp)}^2 = (1/6 \cdot 5) \cdot [268 - 6(6.3)^2] \cdot 10^{-6} \text{ н}^2 \cdot \text{сек}^2 / \text{м}^4$$

$$\Delta S_{\eta(cp)} = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ н} \cdot \text{сек} / \text{м}^2$$

Отсюда при $\alpha = 0.95$ и $n = 6$ по табл.6.1 находим $t_\alpha = 2.57$. Следовательно,

$$\Delta \eta = t_\alpha \cdot \Delta S_{\eta(cp)} = 2.57 \cdot 10^{-3} \text{ н} \cdot \text{сек} / \text{м}^2 \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ н} \cdot \text{сек} / \text{м}^2$$

и

$$\eta = (5.16 \pm 0.03) \cdot 10^{-1} \text{ н} \cdot \text{сек} / \text{м}^2$$

VI.1.4. Примеры статистической обработки результатов количественных определений

При статистической обработке результатов количественного химического анализа, где большое число непосредственных определений связано с большими затратами труда, времени и дорогих реактивов, обычно применяют метод малых выборок, когда число непосредственных измерений мало ($n \geq 3$).

Пример 1. При определении содержания Fe_2O_3 в руде весовым методом из навески 1.0000 г были получены следующие количества Fe_2O_3 (p_i): 0.5620, 0.5700, 0.5640, 0.5615, 0.5690 г.

Определить дисперсию S^2 , погрешность прямого определения Δp , доверительный интервал и относительную ошибку определения ε .

Решение.

Решение может быть осуществлено по Прил. I.

Среднее значение веса (математическое ожидание)

$$p_{(cp)} = \sum(p_i) / n =$$

$$= (0.5620 + 0.5700 + 0.5640 + 0.5615 + 0.5690) / 5$$

$$p_{(cp)} = 0.5653$$

Дисперсия

$$S^2 = \sum(p_i - p_{cp})^2 / (n-1) =$$

$$= (10.80 + 22.00 + 1.69 + 14.40 + 13.65) \cdot 10^{-6} / 4 =$$

$$= 62.54 \cdot 10^{-6} / 4 = 1.56 \cdot 10^{-5}$$

Из табл. 6.1 выбирают величину t_α для $\alpha = 0.95$ и $n = 5$: $t_\alpha = 2.776$.

Погрешность

$$\Delta p = t_\alpha \cdot S / (n)^{1/2} = 2.776 \cdot (1.56 \cdot 10^{-5})^{1/2} / (5)^{1/2} = 4.9 \cdot 10^{-3}$$

$$p(\text{Fe}_2\text{O}_3) = p_{cp} \pm \Delta p = 0.5653 \pm 0.0049 \text{ г.}$$

Относительная ошибка определения

$$\varepsilon = (\Delta p / p_{cp}) \cdot 100\% = 0.0049 \cdot 100 / 0.5653 = 0.86\%.$$

Пример 2. Для определения нормальности раствора HCl был приготовлен раствор соды, в аликвотном объеме которого содержится 159,0 мг соды. На титрование аликвотных объемов Na_2CO_3 затрачено: 15.00, 15.10, 15.15, 15.07, 15.12, 15.05, 15.04 и 15.15 мл раствора HCl.

Рассчитать дисперсию S^2 , погрешность прямого определения, доверительный интервал и относительную ошибку определения нормальности раствора HCl.

Вычисления.

$$N_{\text{HCl}} = (p_{\text{соды}} / 1000) \cdot (1000 / V_{\text{HCl}} \cdot \mathcal{E}_{\text{соды}}) = (3 / V_{\text{HCl}}) \text{ моль/л}$$

Так как нормальность раствора HCl непосредственно не измеряется и не определяется, а рассчитывается по данным прямых измерений объема кислоты, то определение нормальной концентрации кислоты относится к группе косвенных измерений.

Среднее значение объема титранта (раствора HCl)

$$V_{cp} = \Sigma V_i / n = 15.08 \text{ мл.}$$

Дисперсия значений объема

$$S_v^2 = \Sigma (V_i - V_{cp})^2 / (n-1) = 20.79 \cdot 10^{-3} / 7 = 2.97 \cdot 10^{-3}$$

Среднее значение нормальности хлороводородной кислоты

$$N_{cp} = p_{\text{соды}} / V_{cp} \cdot \mathcal{E}_{\text{соды}} = 159.0 / 15.08 \cdot 53.0 = 0.1988$$

Дисперсия значений нормальности

$$S_N^2 = [\partial(3/V) / \partial V]^2 \cdot S_v^2 = (9/V^4) \cdot S_v^2$$

Стандартное отклонение нормальности

$$S_N = [(9/V^4) \cdot S_v^2]^{1/2} = 3 \cdot S_v / V^2 =$$

$$= 3 \cdot (2.97 \cdot 10^{-3})^{1/2} / 15.08^2 = 7.2 \cdot 10^{-4}$$

Из табл. 6.1 находят величину $t_\alpha = 2.37$ (при $\alpha = 0.95$ и $n = 8$).

Погрешность определения нормальности хлороводородной кислоты равна:

$$\Delta N = t_\alpha \cdot S_N / (n)^{1/2} = 2.37 \cdot 7.12 \cdot 10^{-4} / (8)^{1/2} = 6.04 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Истинное значение нормальности HCl с вероятностью 95% находится в пределах

$$N = N_{cp} \pm \Delta N = 0.1988 \pm 0.0006 \text{ (моль/л),}$$

а относительная ошибка определения

$$\varepsilon = \pm \Delta N \cdot 100\% / N_{cp} = \pm 6.04 \cdot 10^{-4} \cdot 100\% / 0.1988 = \pm 0.3\%.$$

Пример 3. При весовом определении сульфат-ионов при взаимодействии с ионами бария получены следующие результаты (в пересчете на SO_3): 0.310, 0.308, 0.312, 0.309 и 0.311 мг SO_3 .

Определить интервал достоверности (доверительный интервал) и относительную ошибку определения сульфат-ионов.

Вычисления. Среднее значение веса или математическое ожидание

$$g_{cp} = \Sigma g_i / n = 0.310$$

Дисперсия

$$S_g^2 = \Sigma (g_i - g_{cp})^2 / (n-1) = 2.5 \cdot 10^{-8}$$

Погрешность прямого определения SO_3

$$\Delta g = t_\alpha \cdot S / (n)^{1/2} = 2.776 \cdot (2.5 \cdot 10^{-8} / 5)^{1/2} = 1.58 \cdot 10^{-3} \approx 2 \cdot 10^{-3}$$

Доверительный интервал, внутри которого с вероятностью $\alpha = 0.95$ находится близкое к истинному значение содержания SO_3 , составляет

$$g(\text{SO}_3) = g_{cp} \pm \Delta g = 0.310 \pm 0.002 \text{ мг}$$

Так как все величины g_i в серии измерений находятся внутри доверительного интервала с вероятностью $\alpha = 0.95$, то они называются совместимыми с Δg .

Относительная погрешность определения

$$\varepsilon = (\Delta g / g_{cp}) \cdot 100\% = 2 \cdot 10^{-3} \cdot 100 / 0.310 = 0.64 \%$$

Пример 4. При иодометрическом определении меди на титрование аликвотных частей раствора соли меди затрачены следующие объемы 0.1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: 15.75, 15.70, 15.65, 15.60 мл.

Определить погрешность, интервал достоверности и относительную погрешность определения меди.

Вычисления. Определение количества меди относится к группе косвенных измерений, среднее значение объема

$$V_{cp} = \Sigma V_i / n = 15.675 = 15.68 \text{ мл.}$$

Дисперсия величин объемов

$$S_v = \Sigma (V_i - V_{cp})^2 / (n-1) = 128 \cdot 10^{-4}$$

Среднее значение массы меди p_{Cu}

$$p_{cp} = N(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \mathcal{E}_{Cu} \cdot V_{cp} = 0.1 \cdot 63.54 \cdot 15.68 = 99.63 \text{ мг.}$$

Дисперсия значений p_{Cu} :

$$S_p^2 = [\partial(6.354 \cdot V) / \partial V]^2 \cdot S_v^2 = 6.354^2 \cdot S_v^2$$

Стандартное отклонение величин p_{Cu}

$$S_p = (S_p^2)^{1/2} = (6.354^2 \cdot 11.22 \cdot 10^{-2}) = 0.715$$

Для $\alpha = 0.95$ и $n = 4$ по табл.6.1 находим $t_\alpha = 3.18$.

Погрешность определения меди

$$\Delta p = t_\alpha \cdot S_p / (n)^{1/2} = 3.18 \cdot 0.715 / 2 = 1.14 \text{ мг.}$$

Вероятное значение p_{Cu}

$$p_{Cu} = p_{cp} \pm \Delta p = 99.63 \pm 1.14 \text{ мг}$$

Относительная ошибка (погрешность) определения меди

$$\varepsilon = \Delta p \cdot 100\% / p_{cp} = 1.14 \cdot 100 / 99.63 = 1.15 \%$$

Пример 5. Для установления нормальности раствора перманганата калия KMnO_4 в качестве стандартов были взяты навески х.ч. KJ и х.ч. As_2O_3 и получены значения нормальности, приведенные в табл.6.10.

Рассчитать стандартное отклонение каждого ряда определений. Значительно ли отличаются друг от друга величины нормальности, полученные 2-мя методами?

Вычисления.

Среднее значение нормальности

$$N_{cp(1)} = \Sigma(N_1)_i / n_1 = 0.4411; N_{cp(2)} = \Sigma(N_2)_i / n_2 = 0.4412.$$

Выборочные дисперсии

$$S_1^2 = \Sigma(N_1 - N_{1(cp)})^2 / (n_1 - 1) = 8 \cdot 10^{-9}$$

$$S_2^2 = \Sigma(N_2 - N_{2(cp)})^2 / (n_2 - 1) = 4 \cdot 10^{-9}$$

Стандартные отклонения

$$S_1 = (S_1^2)^{1/2} = (8 \cdot 10^{-9})^{1/2} = 8.96 \cdot 10^{-5},$$

$$S_2 = (S_2^2)^{1/2} = (4 \cdot 10^{-9})^{1/2} = 6.33 \cdot 10^{-5}$$

Таблица 6.10

Нормальность по KJ	Нормальность по As_2O_3
0.4410	0.4411
0.4412	0.4411
0.4410	0.4412
0.4412	0.4412
0.4411	0.4412
0.4411	
$n_1 = 6$	$n_2 = 5$

Для оценки значимости различия данных используем t - и F -критерии.

Использование t -критерия

Выборочная дисперсия данных обоих методов

$$S_n^2 = [S_1^2(n_1 - 1) + (S_2^2(n_2 - 1))] / (n_1 + n_2 - 2) = \\ = (8 \cdot 10^{-9} \cdot 5 + 4 \cdot 10^{-9} \cdot 4) / 9 = 6.22 \cdot 10^{-9}$$

Расчетная величина t -критерия:

$$t_{\alpha(\text{расч.})} = [(N_{1(cp)} - N_{2(cp)}) / S_n] \cdot (n_1 \cdot n_2 / (n_1 + n_2))^{1/2} = \\ = [(0.4411 - 0.4412) / (6.22 \cdot 10^{-9})^{1/2}] \cdot [6 \cdot 5 / (6 + 5)]^{1/2} = -2.09$$

Сравнивая абсолютную величину $t_{\alpha(\text{расч.})}$ с табличными данными этой же величины для $\alpha = 0.95$ и степени свободы $K = n_1 + n_2 - 2 = 9$ находим $t_\alpha = 2.26$. Это указывает на различия данных. Однако для категорического утверждения необходимо большее число экспериментальных данных.

Использование F -критерия

$$F_{\text{расч.}} = S_1^2 / S_2^2 = 8 \cdot 10^{-9} / 4 \cdot 10^{-9} = 2.000$$

Величина $F_{табл.}$ для $K_1 = n_1 - 1 = 5$ и $K_2 = n_2 - 1 = 4$ из табл. 6.2 равна 6.26. Следовательно, статистически значимого различия между данными обоих методов нет.

Пример 6. При количественном определении содержания железа в руде перманганатометрическим методом разными исследователями были получены следующие значения процентного содержания Fe (р, %):

1) 56.80, 55.95, 55.75, 55.90, 56.50 и 54.20.

2) 55.40, 55.80, 55.95, 56.00, 56.20 и 53.75.

Определить значимость различия данных обоих исследователей.

Вычисления.

Предположим, что значения $p_1 = 54.20$ и $p_2 = 53.75$ вследствие грубых систематических ошибок недостоверны.

Для выяснения возможности исключения этих значений рассчитываем и сравниваем величины отклонений для этих значений с отклонениями от среднего остальных величин:

1) разность между предполагаемыми недостоверным и ближайшим к нему значениями

$$\Delta p_1 = 55.75 - 54.20 = 1.55$$

Среднее значение

$$p_{cp} = \Sigma p_i / n = 56.14$$

Размах варьирования равен

$$p_{max} - p_{cp} = 56.80 - 56.14 = 0.66$$

Если соблюдается неравенство $\Delta p_1 < 2.5(p_{max} - p_{cp})$, то величина 54.20 - достоверная.

В самом деле,

$$1.55 < 2.5 \cdot 0.66 \text{ или } 1.55 < 1.65$$

Значит, подозреваемая как промах, величина 54.20 - достоверна. Тогда снова рассчитывают среднее значение

$$p_{cp} = \Sigma p_i / 6 = 55.85.$$

Выборочная дисперсия

$$S_1^2 = \Sigma (p_i - p_{cp})^2 = 0.7550.$$

2) Точно так же

$$\Delta p_2 = 55.40 - 53.75 = 1.65$$

$$p_{cp} = \Sigma p_i / 5 = 55.87$$

$$p_{max} - p_{cp} = 55.87 - 55.40 = 0.47$$

$$\Delta p_2 = 1.65 > 2.5 \cdot (p_{max} - p_{cp}) = 1.18$$

Следовательно, величина $p_{max} = 53.75$ должна быть исключена (говорят, что результат противоречит опытным данным).

Выборочная дисперсия

$$S_2^2 = \Sigma (p_i - p_{cp})^2 / (n-1) = 0.0716.$$

Из сравнения выборочных дисперсий видно, что воспроизводимость результатов у второго исследователя **значительно лучше, чем у первого.**

Оценивая значимость различия данных по **F**-критерию, находим величину

$$F_{расч.} = S_1^2 / S_2^2 = 0.7550 / 0.0716 = 10.50.$$

Из табл. 6.6 для $\alpha = 0.95$ и $K_1 = n_1 - 1 = 5$, $K_2 = n_2 - 1 = 4$ получаем $F_{табл.} = 6.26$, т.е. $F_{расч.} > F_{табл.}$

Следовательно, различия между данными обоих экспериментаторов значительные, так как **первый экспериментатор, по-видимому, совершает систематические ошибки.**

VI.2. НАХОЖДЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ

VI.2.1. Метод наименьших квадратов

До сих пор мы рассматривали измерения той или иной физической величины, находящейся при проведении всей

серии измерений в неизменном состоянии. Однако бывают случаи, когда сама измеряемая величина за время измерений меняется вследствие непостоянства другой величины, связанной с ней. И в этих случаях будет наблюдаться статистический разброс, приводящий к случайным погрешностям. Но этот разброс будет уже проходить не относительно неизменного “истинного” значения или среднего значения измеряемой величины, как рассматривалось выше, а относительно изменяющегося (например, вследствие изменения времени или температуры) “истинного” значения.

Пусть в результате эксперимента мы получили ряд измерений величины y : y_1, y_2, \dots, y_n , соответствующих значениям аргумента t_1, t_2, \dots, t_n , которые могут быть представлены на графике в виде точек $(t_1, y_1), (t_2, y_2), \dots, (t_n, y_n)$ (рис. 6.5), и нам необходимо установить эмпирическую зависимость между y и t .

Если последовательно соединить все эти точки, то получим ломаную линию, которая ничего общего не будет иметь с искомой зависимостью $y = f(t)$. Это следует из того, что форма этой ломаной линии не будет воспроизводиться при повторных сериях измерений. Измеренные значения y_i будут в общем случае смещены относительно искомой кривой $y = f(t)$ как в сторону больших, так и в сторону меньших значений вследствие статистического разброса (рис. 6.6).

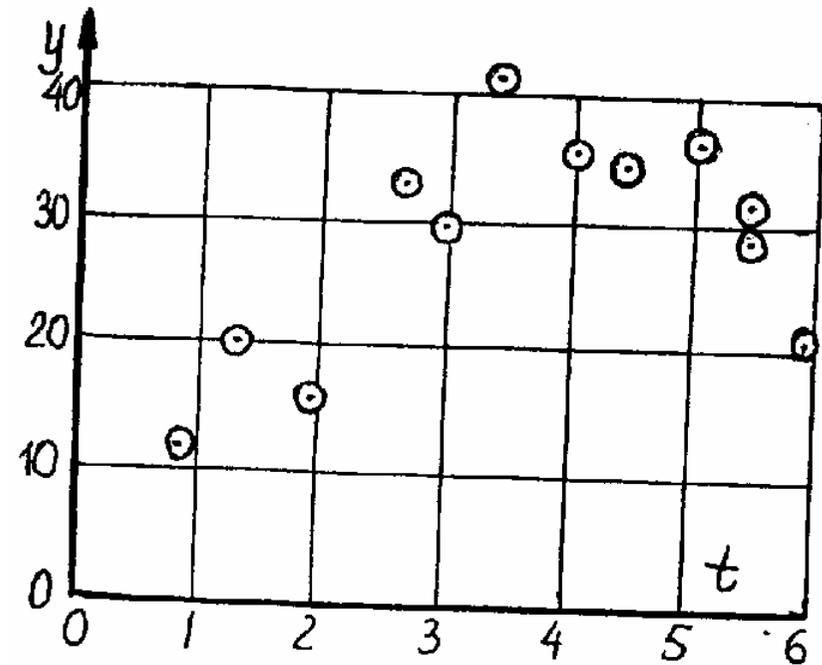


Рис. 6.5. Положения экспериментальных значений (t_i, y_i) .

Задача в данном случае состоит в том, чтобы по данным экспериментальным точкам провести кривую (не ломаную линию), которая проходила бы как можно ближе к истинной функциональной зависимости $y = f(t)$.

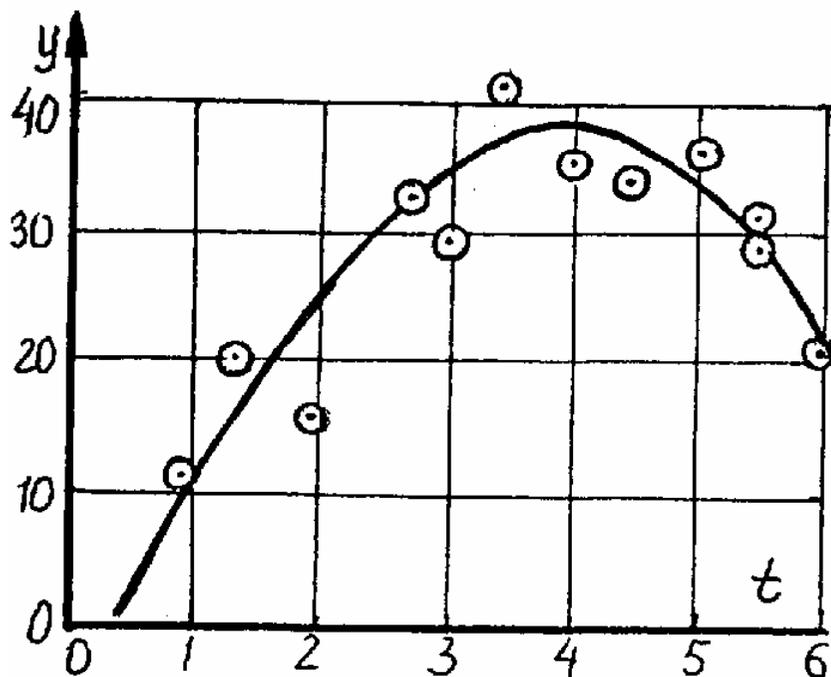


Рис. 6.6. Кривая $y = y(t)$, построенная по значениям (t_i, y_i) методом наименьших квадратов.

Теория вероятности показывает, что наилучшим приближением будет такая кривая (или прямая) линия, для которой сумма квадратов расстояний по вертикали от точек до кривой будет минимальной. Этот метод и называется **методом наименьших квадратов**. Сущность этого метода состоит в следующем.

Предположим, что искомая зависимость выражается функцией $y = f(t, A_1, A_2, \dots, A_n)$, где A_1, A_2, \dots, A_n - параметры. Значения этих параметров определяются так, чтобы точки y_i располагались по обе стороны кривой $y = f(t)$ как можно ближе к последней, т.е. чтобы сумма квадратов отклонений измеренных значений y_i от функции $y = f(t)$ была бы наименьшей. Это соответствует предположению, что разброс

точек y_i относительно кривой $y = f(t)$ подчиняется **закону нормального распределения**. Как отмечалось выше, мерой этого разброса является дисперсия σ^2 или ее приближенное выражение - средний квадрат отклонений (при малой выборке)

$$\begin{aligned} \Delta S_n^2 &= (1/n) \cdot \sum [y_j - y(t_j)]^2 = \\ &= (1/n) \cdot \sum [y_j - f(t_j)]^2 = (1/n) \cdot \sum \Delta y_j^{*2}, \end{aligned}$$

и требование минимального разброса соответствует требованию минимального значения этого среднего квадрата.

Как известно, функция $f(A)$ принимает минимальное значение при

$$A = A_{min}$$

если ее первая производная $f'(A) = df/dA$ равна нулю, а вторая производная $f''(A) = d^2f/dA^2$ положительна, при этом значения $A = A_{min}$. Для функции многих переменных эти условия заменяются требованием, чтобы частные производные, т.е. производные по параметру A_i , удовлетворяли вышеупомянутым условиям, причем все остальные параметры $A_j (j \neq i)$ при вычислении производных считаются постоянными.

Таким образом, из условий минимума получаем систему уравнений для определения наилучших значений параметров:

$$\begin{aligned} \partial \Delta S_n^2 / \partial A_i &= -(2/n) \cdot \sum [y_j - f(t_j)] \cdot [df(t_j)] / \partial A_i = 0 \quad (6.25) \\ (i &= 1, 2, \dots, m; m < n) \end{aligned}$$

Обычно форму зависимости $f(t, A_1, A_2, \dots, A_n)$ задают в виде полинома

$$\begin{aligned} f(t) &= A_0 + A_1(t) + \dots + A_m t^m = \sum A_i t^i \quad (6.26) \\ (i &= 0, 1, \dots, m); [m < (n-1)] \end{aligned}$$

или в виде любой другой системы линейно независимых функций $\varphi_i(t)$:

$$\begin{aligned} f(t) &= A_1 \varphi_1(t) + A_2 \varphi_2(t) + \dots + A_m \varphi_m(t) = \sum A_i \varphi_i(t) \quad (6.27) \\ (i &= 1, 2, \dots, m); (m < n), \end{aligned}$$

достаточно хорошо передающей общий ход зависимости $y = f(t)$,

который можно установить по расположению точек (t_i, y_i) на рис.6.5.

В случае выбора $f(t, A_1, A_2, \dots, A_n)$ в виде (6.26) уравнение (6.25) принимает вид

$$\frac{\partial \Delta S_n^2}{\partial A_i} = -(2/n) \cdot \Sigma [y_j - \Sigma A_k t_j^k] t_j^i = 0$$

$$(k = 0, 1, \dots, m; i = 0, 1, 2, \dots, m; m < n-1),$$

т.е.

$$\Sigma (y_j - \Sigma A_k t_j^k) t_j^i = 0$$

$$(k = 0, 1, \dots, m; i = 1, 2, \dots, n)$$

или

$$\Sigma A_k \Sigma t_j^{(k+i)} = \Sigma y_j t_j^i \quad (6.28)$$

$$(k = 0, 1, \dots, m; j = 1, 2, \dots, n; i = 0, 1, \dots, m; m + 1 < n)$$

В случае выбора разложения $f(t, A_1, A_2, \dots, A_m)$ в форме (6.27) уравнение (6.25) принимает вид

$$\frac{\partial \Delta S_n^2}{\partial A_i} = -(2/n) \cdot \Sigma [y_j - \Sigma A_k \varphi_k(t_j)] \varphi_i(t_j) = 0$$

$$(k = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, n; m < n),$$

т.е.

$$\Sigma [y_j - \Sigma A_k \varphi_k(t_j)] \varphi_i(t_j) = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, n)$$

или

$$\Sigma A_k \Sigma \varphi_k(t_j) \varphi_i(t_j) = \Sigma y_j \varphi_i(t_j) \quad (6.29)$$

$$(k=1, 2, \dots, m; j=1, 2, \dots, n; i=1, 2, \dots, m; m < n)$$

Решение этих систем линейных уравнений позволяет однозначно определить коэффициенты A_i разложения

$$y = f(t).$$

VI.2.2. Нахождение параметров линейной зависимости вида $y(t) = a + bt$

Пример. При количественном определении ионов никеля методом бумажной хроматографии были получены следующие высоты пятен диметилглиоксимата никеля (h_i) в зависимости от концентрации никеля (C_i), приведенные во втором и третьем столбцах табл.6.11.

Найдем зависимость высоты пика от концентрации определяемого вещества в виде

$$h = h_0 + a \cdot C \quad (6.30)$$

Применяя метод наименьших квадратов, найдем параметры h_0 и a этой зависимости.

Потребуем, чтобы сумма квадратов отклонений измеренных высот от вычисленного по соотношению (6.30) была наименьшей:

$$\Sigma (h_i - h_0 - a \cdot C_i)^2 = \min$$

$$i = 1, 2, \dots, n$$

Из этого условия, дифференцируя его сначала по h_0 , а затем по a , получаем уравнения

$$-2 \Sigma (h_i - h_0 - a \cdot C_i) = 0,$$

$$-2 \Sigma (h_i - h_0 - a \cdot C_i) C_i = 0,$$

т.е.

$$n \cdot h_0 + a \Sigma C_i = \Sigma h_i,$$

$$(\Sigma C_i) h_0 + a \Sigma C_i^2 = \Sigma C_i h_i$$

подставляя это выражение для h_0 во второе уравнение, приходим к соотношению

$$n \cdot C_{cp} (h_{cp} - a \cdot C_{cp}) + a \cdot \Sigma C_i^2 = \Sigma C_i h_i$$

из него сможем определить a :

$$a = (\Sigma C_i h_i - n \cdot C_{cp} h_{cp}) / (\Sigma C_i^2 - n C_{cp}^2) =$$

$$= [\Sigma C_i h_i - (1/n) \Sigma C_i \Sigma h_j] / [\Sigma C_i^2 - (1/n) (\Sigma C_i)^2] =$$

$$= (\Sigma C_i h_i - C_{cp} \Sigma h_i) / (\Sigma C_i^2 - C_{cp} \Sigma C_i)$$

$$j = 1, 2, \dots, n$$

После этого находим h_0 :

$$h_0 = (1/n) \Sigma h_i - (1/n) \Sigma C_i \{ \Sigma C_i h_i - (1/n) \Sigma C_i \cdot \Sigma h_j \} /$$

$$/ [\Sigma C_i^2 - (1/n) (\Sigma C_i)^2] =$$

$$= [(1/n) \Sigma h_j \cdot \Sigma C_i^2 - (1/n) \Sigma C_i \cdot \Sigma C_j h_j] / [\Sigma C_i^2 - (1/n) (\Sigma C_i)^2]$$

$$i = 1, 2, \dots, n; \quad j = 1, 2, \dots, n$$

Подставляя в эти выражения численные значения из табл. 6.11, получаем

$$\begin{aligned} a &= (22652 - 35.0 \cdot 640.69) / (9276 - 35.0 \cdot 245.0) = \\ &= (22652 - 22424) / (9276 - 8575) = \\ &= 228 / 701 = 0.326 \text{ мм/мкг} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} h_0 &= (91.527 \cdot 9276 - 35.0 \cdot 22652) / 701 = \\ &= (849004 - 792820) / 701 = 80.15 \text{ мм.} \end{aligned}$$

Таблица 6.11

i	C _i , мкг	h _i , мм	C _i ²
1	20.0	86.70	400.0
2	24.8	88.03	615.0
3	30.2	90.32	912.0
4	35.0	91.15	1225.0
5	40.1	93.26	1608.0
6	44.9	94.90	2016.0
7	50.0	96.33	2500.0
Сумма	245.0	640.69	9276.0
Средн.	35.0	91.527	1325.1

Продолжение таблицы 6.11

C _i ·h _i	h(C _i)	Δh _i	Δh _i ² ·10 ⁴
1734	86.65	+0.05	25
2183	88.21	-0.18	324
2728	89.97	+0.35	1225
3190	91.53	-0.38	1444
3740	93.18	+0.08	64
4261	94.74	+0.16	256
4816	96.40	-0.07	49
22652	-	+0.01	3387
3236	-	-	-

Таким образом, нами окончательно получено

$$h = 80.15 + 0.325 \cdot C^2 =$$

$$= 80.15(1 + 4.05 \cdot 10^{-3} \cdot C_0) \text{ мм.} \quad (6.31)$$

Для сравнения во втором, третьем и четвертом столбцах Продолжения табл. 6.11 приведены вычисленные значения высот, а также разности ($h_i - h$) и квадраты этих разностей. На рис. 6.7 изображена зависимость (6.31) и экспериментальные точки. Те же значения a и h_0 получены по Прил. II.

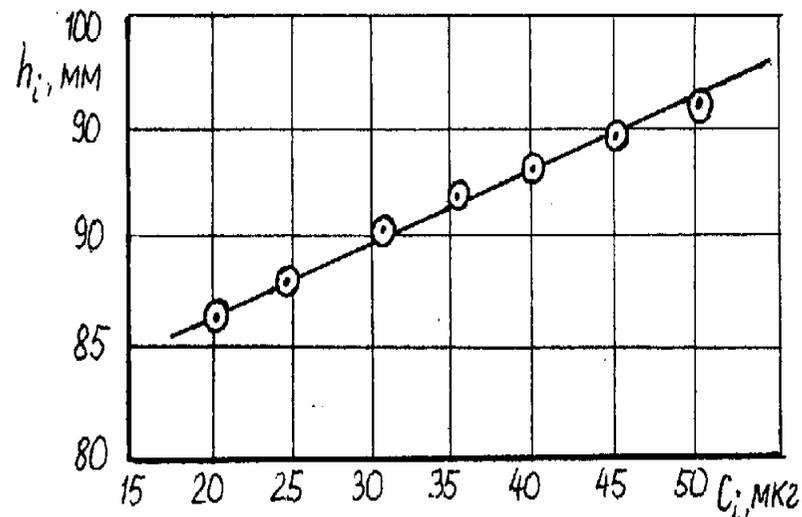


Рис. 6.7. Эмпирическая зависимость высоты хроматографического пика от концентрации никеля. Точки соответствуют результатам измерений (2-й и 3-й столбцы табл. 6.11).

VI.2.3. Нахождение параметров параболы зависимости вида $y(t) = a + b \cdot t + c \cdot t^2$

Для нахождения параметров представленной зависимости потребуем, чтобы сумма квадратов отклонений имела, как и в случае прямолинейной зависимости минимальное значение

$$\Delta S_n^2 = \sum (y_i - a - b t_i - c t_i^2)^2 = \min,$$

и дифференцируя это соотношение по a , b и c , получим соответственно следующие уравнения:

$$\sum (y_i - a - b t_i - c t_i^2) = 0,$$

$$\sum (y_i - a - b t_i - c t_i^2) t_i = 0,$$

$$\sum (y_i - a - b t_i - c t_i^2) t_i^2 = 0,$$

$$i = 1, 2, \dots, n$$

т.е.

$$n a + b \sum t_i + c \sum t_i^2 = \sum y_i,$$

$$a \sum t_i + b \sum t_i^2 + c \sum t_i^3 = \sum t_i y_i,$$

$$a \sum t_i^2 + b \sum t_i^3 + c \sum t_i^4 = \sum t_i^2 y_i.$$

Из этой системы можно определить значения параметров a , b и c .

Если один из параметров зависимости, например b , равен нулю, то система уравнений для этого случая может быть получена из первого и третьего уравнений, при полагая в них $b = 0$:

$$n a + c \sum t_i^2 = \sum y_i$$

$$a \sum t_i^2 + c \sum t_i^4 = \sum t_i^2 y_i$$

Отсюда можно получить значения c и a :

$$c = [\sum t_i^2 y_i - (1/n) \sum y_i \cdot \sum t_i^2] / [\sum t_i^4 - (1/n) (\sum t_i^2)^2],$$

$$a = (1/n) \sum y_i - (1/n) \sum t_i^2 \cdot [\sum t_i^2 y_i - (1/n) \sum y_i \cdot \sum t_i^2] / [\sum t_i^4 - (1/n) (\sum t_i^2)^2].$$

Рассмотрим теперь применение полученных формул и уравнений на следующем примере.

Пример. При определении термодинамической константы диссоциации хлороводородной кислоты pK_{HCl} в среде ацетона предварительно определены величины концентрационных констант pK_m в зависимости от моляльности растворов кислоты m (моль/1000 г ацетона). Из пяти серий измерений были определены средние значения pK_m (y_i) для каждой концентрации m_i (x_i). Эти усредненные значе-

ния x_i и y_i приведены во втором и третьем столбцах табл. 6.12. В нижней строке приведены суммы всех столбцов, соответственно. Определить величину термодинамической константы диссоциации HCl в среде ацетона из параболической функции

$$y = a_0 x^2 + a_1 x + a_2.$$

Решение. Для определения термодинамической константы диссоциации хлороводородной кислоты в среде ацетона составляем систему из трех уравнений и решим ее относительно a_0 , a_1 и a_2 .

$$\sum x_i^4 a_0 + \sum x_i^3 a_1 + \sum x_i^2 a_2 = \sum x_i^2 y_i$$

$$\sum x_i^3 a_0 + \sum x_i^2 a_1 + \sum x_i a_2 = \sum x_i y_i$$

$$\sum x_i^2 a_0 + \sum x_i a_1 + n a_2 = \sum y_i$$

где значение a_2 - свободный член - точка пересечения параболы с осью ординат pK_m , соответствует pK_{HCl} ; n - число экстраполируемых точек (в нашем случае - число значений pK_m , т.е. $n = 7$; $\sum x_i^4$, $\sum x_i^3$, $\sum x_i^2$ и $\sum x_i$ - суммы соответствующих значений из табл. 6.12 (нижняя строка).

Таблица 6.12

y_i	x_i	x_i^2	x_i^3
2.048	0.156	0.024336	$37.964 \cdot 10^{-4}$
2.075	0.126	0.015876	$20.004 \cdot 10^{-4}$
2.371	0.089	0.007921	$7.050 \cdot 10^{-4}$
3.054	0.040	0.001600	$0.640 \cdot 10^{-4}$
3.251	0.029	0.000841	$0.2439 \cdot 10^{-4}$
3.757	0.014	0.000196	$0.0274 \cdot 10^{-4}$
3.985	0.011	0.000121	$0.0133 \cdot 10^{-4}$
$\Sigma = 20.541$	$\Sigma = 0.465$	$\Sigma = 0.050891$	$\Sigma = 65.943 \cdot 10^{-4}$

Продолжение таблицы 6.12

x_i^4	$x_i y_i$	$x_i^2 y_i$
---------	-----------	-------------

$5922 \cdot 10^{-7}$	0.319488	0.049840
$2521 \cdot 10^{-7}$	0.26145	0.032943
$627.4 \cdot 10^{-7}$	0.211019	0.018781
$25.60 \cdot 10^{-7}$	0.12216	0.004886
$7.073 \cdot 10^{-7}$	0.094279	0.002734
$0.384 \cdot 10^{-7}$	0.052598	0.000736
$0.146 \cdot 10^{-7}$	0.043835	0.000482
$\Sigma = 9103.6 \cdot 10^{-7}$	$\Sigma = 1.104829$	$\Sigma = 0.110402$

$$9103.6 \cdot 10^{-7} a_0 + 65.943 \cdot 10^{-4} a_1 + 0.050891 a_2 = 0.110402$$

$$65.943 \cdot 10^{-4} a_0 + 0.050891 a_1 + 0.465 a_2 = 1.104829 \quad (6.32)$$

$$0.050891 a_0 + 0.465 a_1 + 7 a_2 = 20.541$$

Решение этой системы относительно неизвестных a_0 , a_1 и a_2 по параболическому приближению функции (Прил. III), а также методом Гаусса (Прил. IV), приводит к окончательному уравнению:

$$Y_i = 115.96497 \cdot x^2 - 31.6146 \cdot x + 4.19146, \quad (6.33)$$

что равнозначно величинам: $a_0 = 115.96497$, $a_1 = -31.6146$ и $a_2 = 4.191$ с коэффициентом корреляции $K = 0.9944$.

Таким образом, величина показателя термодинамической константы диссоциации HCl в среде ацетона составляет $pK_{HCl} = 4.19$.

Для оценки коэффициента корреляции K , характеризующего тесноту связи между рассчитанными и экспериментальными значениями функций Y_i и y_i , в данном примере между Y_i по уравнению (6.33) и y_i - концентрационными константами диссоциации HCl, приведенными в первом столбце табл. 6.12, пользуются данными таблицы, представленной несколько ниже.

y_i	Y_i (6.33)	$(y_i - y_{cp})^2$	$(Y_i - Y_{cp})^2$
2.048	2.0817	0.7857564	0.7271297
2.075	2.0491	0.7386182	0.7838429
2.371	2.2963	0.3174522	0.4071831

3.054	3.1124	0.0142972	0.0316808
3.251	3.3721	0.1002172	0.1916084
3.757	3.7716	0.6766231	0.7008218
3.985	3.8577	1.103699	0.8524847
$y_{cp} =$ $= 2.934429$	$Y_{cp} =$ $= 2.934429$	$\Sigma(y_i - y_{cp})^2 =$ $= 3.73666$	$\Sigma(Y_i - Y_{cp})^2 =$ $= 3.69475$

Величина коэффициента корреляции получается из соотношения

$$K = [\Sigma(Y_i - Y_{cp})^2 / \Sigma(y_i - y_{cp})^2]$$

Тогда в рассматриваемом случае $K = 0.9944$.

Покажем еще один способ определения pK_{HCl} .

Для этого решим систему из трех уравнений (6.32) с помощью определителей. Основной определитель:

$$D = \begin{vmatrix} 9103.6 \cdot 10^{-7} & 65.943 \cdot 10^{-4} & 0.050891 \\ 65.943 \cdot 10^{-4} & 0.050891 & 0.465 \\ 0.050891 & 0.465 & 7 \end{vmatrix}$$

$$D = 3.3665 \cdot 10^{-6}$$

Дополнительные определители:

$$D_1 = \begin{vmatrix} 9103.6 \cdot 10^{-7} & 65.943 \cdot 10^{-4} & 0.110402 \\ 65.943 \cdot 10^{-4} & 0.050891 & 1.104829 \\ 0.050891 & 0.465 & 20.541 \end{vmatrix}$$

$$D_1 = 1.4107 \cdot 10^{-5}$$

$$D_2 = \begin{vmatrix} 9103.6 \cdot 10^{-7} & 0.110402 & 0.050891 \\ 65.943 \cdot 10^{-4} & 1.104829 & 0.465 \\ 0.050891 & 20.541 & 7 \end{vmatrix}$$

$$D_2 = -1.0628 \cdot 10^{-4}$$

$$D_3 = \begin{vmatrix} 0.110402 & 65.943 \cdot 10^{-4} & 0.050891 \\ 1.104829 & 0.050891 & 0.465 \\ 20.541 & 0.465 & 7 \end{vmatrix}$$

$$D_3 = 3.9041 \cdot 10^{-4}$$

Так как основной определитель $D \neq 0$, то можно воспользоваться формулами Крамера и получить искомые корни системы трех уравнений (6.32):

рактические характеристики определяются параметрами внутренней структуры, т.е. длиной и константой связи, массами атомов, числом электронов и т.д.

2. Если система обменивается со средой только лишь энергией, она термодинамически замкнута. Тогда данный процесс может быть описан термодинамическими параметрами при постоянном числе частиц.

3. В случае обмена системы с макроскопическим окружением и энергией, и веществом, система термодинамически открыта, число частиц в системе переменное. В подобной ситуации изменение числа частиц возможно, в первом приближении, под действием сил электромагнитного происхождения, что определяет адекватный отклик со стороны электромагнитных же характеристик самой изучаемой системы.

4. Любое движение тел с определенной скоростью в конденсированной фазе порождает диссипативные процессы, преимущественно характеризующиеся кинетическими параметрами: вязкостью, диффузией, теплопроводностью и др.

Теоретически модулируя процессы измерений, т.е. взаимодействия системы с прибором, нужно учитывать все ситуации, рассмотренные выше. Данная идея положена в основу оценки радиусов молекул растворителей R_s , констант диссоциации электролитов в изучаемых растворителях pK , энергий межмолекулярных взаимодействий в чистых растворителях ΔH и других физико-химических характеристик растворителей и неводных электролитных растворов.

В табл. 6.14 представлены полученные данные по радиусам молекул растворителей R_s , систематические значения которых отсутствуют, от таких базисных свойств растворителя, как температура кипения T , плотность ρ , вязкость η и дипольный момент молекулы растворителя p .

Реализация программы “ММР” (Прил. V) приводит к уравнению

$$R_s = 0.008617 \cdot T - 3.7219 \cdot \rho + 0.001198 \cdot \eta + 0.06734 \cdot p + 2.1684 \quad (6.38)$$

коэффициент множественной регрессии которого равен $K_{MP} = 0.9351$.

Как будет показано, все члены правой части уравнения имеют размерность см. Аналогично определяются размерности и в остальных случаях использования ММР (подобно выявлению размерности R_s).

Значения радиусов молекул растворителей разной природы, рассчитанные из предположения о плотной упаковке

$$R = M / (2.54 \cdot \pi \cdot N_A \cdot \rho)^{1/3}, \quad (6.39)$$

а также ММР [уравнение (6.38)] и литературные данные сведены в эту же табл. 6.14 и помимо самостоятельного применения могут быть использованы при оценке транспортных свойств ионов в растворах, в частности, электропроводности растворов, а также при оценке других кинетических характеристик электролитных растворов (вязкости электролитных растворов, коэффициентов диффузии и диффузионных концентрационных потенциалов), как это было показано в многочисленных публикациях в отечественной и зарубежной литературе с соавторами. Кроме этого, они могут быть использованы как базовые параметры при математической обработке экспериментальных величин, полученных в количественном анализе, в виде парных зависимостей.

Размерные коэффициенты в уравнениях множественной регрессии, например, в том же уравнении (6.38), могут быть получены при решении системы нормальных уравнений

Таблица 6.14

Базисные параметры для оценки физико-химических свойств растворителей и результаты оценок производных характеристик ММР

№	M, г	T _{кип} , К	ρ , г/см ³	η , сПз
01.	18.0	373.2	0.9971	0.894
02.	32.0	338.2	0.7914	0.547
03.	46.0	351.5	0.7895	1.080
04.	60.1	370.4	0.7995	2.256
05.	74.1	390.4	0.8058	2.950
06.	88.1	411.2	0.8098	3.820
07.	58.0	329.4	0.7920	0.316
08.	72.1	352.8	0.8054	0.428
09.	86.1	375.7	0.8089	0.500
10.	100.1	400.7	0.8304	0.542
11.	73.1	425.7	0.9445	0.796
12.	87.1	438.7	0.9366	0.919
13.	179.2	508.2	1.0253	3.340
14.	78.0	462.2	1.1014	1.960
15.	120.0	558.2	1.2618	10.130
16.	99.1	475.2	1.0327	1.830
17.	41.0	353.3	0.7856	0.345
18.	102.0	514.9	1.0257	2.510

Продолжение таблицы 6.14

№	ρ , D	R _s , по ур.(6.39)	R _s по ур.(6.38)	R _s (лит.)
01.	1.84	1.55	1.79	1.45
02.	1.70	2.03	2.25	1.89
03.	1.69	2.30	2.37	2.19
04.	1.68	2.50	2.50	
05.	1.66	2.67	2.65	
06.	1.65	2.83	2.81	
07.	2.88	2.48	2.25	2.30
08.	2.79	2.65	2.40	
09.	2.48	2.81	2.56	
10.	2.16	2.93	2.68	
11.	3.82	2.53	2.58	2.53
12.	3.79	2.68	2.72	
13.	5.37	3.31	3.10	
14.	4.30	2.45	2.34	2.37
15.	4.69	2.70	2.61	
16.	4.09	2.71	2.70	
17.	3.84	2.21	2.54	
18.	4.94	2.75	3.12	

Примечания: 1 - вода, 2-метанол, 3-этанол, 4-пропанол, 5-бутанол, 6-пентанол, 7-ацетон, 8-метилэтилкетон, 9-метилпропилкетон, 10-метилбутилкетон, 11-метилформ-амид, 12-диметилацетамид, 13-

гексаметилфосфортриамид, 14-диметилсульфоксид, 15-тетраметилсульфон, 16-ме-тилпирролидон, 17-ацетонитрил, 18-пропиленкарбонат.

$$\begin{aligned}
 & a\Sigma(X_{i1}-X_{1(cp)})^2 + b\Sigma(X_{i1}-X_{1(cp)})(X_{i2}-X_{2(cp)}) + c\Sigma(X_{i1}-X_{1(cp)}) \cdot \\
 & \cdot (X_{i3}-X_{3(cp)}) + d\Sigma(X_{i1}-X_{1(cp)})(X_{i4}-X_{4(cp)}) = \\
 & = \Sigma(X_{i1}-X_{1(cp)})(y_i - y_{cp}) \\
 & a\Sigma(X_{i2}-X_{2(cp)})(X_{i1}-X_{1(cp)}) + b\Sigma(X_{i2}-X_{2(cp)})^2 + c\Sigma(X_{i2}-X_{2(cp)}) \cdot \\
 & \cdot (X_{i3}-X_{3(cp)}) + d\Sigma(X_{i2}-X_{2(cp)})(X_{i4}-X_{4(cp)}) = \\
 & = \Sigma(X_{i2}-X_{2(cp)})(y_i - y_{cp}) \\
 & a\Sigma(X_{i3}-X_{3(cp)})(X_{i1}-X_{1(cp)}) + b\Sigma(X_{i3}-X_{3(cp)})(X_{i2}-X_{2(cp)}) + \\
 & + c\Sigma(X_{i3}-X_{3(cp)})^2 + d\Sigma(X_{i3}-X_{3(cp)})(X_{i4}-X_{4(cp)}) = \\
 & = \Sigma(X_{i3}-X_{3(cp)})(y_i - y_{cp}) \\
 & a\Sigma(X_{i4}-X_{4(cp)})(X_{i1}-X_{1(cp)}) + b\Sigma(X_{i4}-X_{4(cp)})(X_{i2}-X_{2(cp)}) + \\
 & + c\Sigma(X_{i4}-X_{4(cp)})(X_{i3}-X_{3(cp)}) + d\Sigma(X_{i4}-X_{4(cp)})^2 = \\
 & = \Sigma(X_{i4}-X_{4(cp)})(y_i - y_{cp})
 \end{aligned}$$

относительно a, b, c, d , где i - число переменных (здесь число растворителей); $X_{i1} = T_{кип}$; X_{i2} - плотность растворителя; X_{i3} - вязкость растворителя η ; X_{i4} - дипольный момент молекулы растворителя p_i ; $y_{cp}, X_{1(cp)}, X_{2(cp)}, X_{3(cp)}$ и $X_{4(cp)}$ - средние арифметические функции (математические ожидания) соответствующих параметров при числе переменных i . Получены следующие коэффициенты и их размерности:

$$\begin{aligned}
 a &= 0.008617 \text{ см/К}; \quad b = -3.7219 \text{ см}^4/2; \quad c = 0.001198 \text{ см/сПз}; \\
 d &= 0.06734 \text{ см/D} \text{ и } 2.1684 \text{ см}.
 \end{aligned}$$

Таким образом, при применении разнородных единиц исходных параметров $X_{i1}, X_{i2}, X_{i3}, X_{i4}$ и уравнений множественной регрессии

$$\begin{aligned}
 y_i &= y_{cp} + a(X_{i1} - X_{1(cp)}) + b(X_{i2} - X_{2(cp)}) + \\
 & + c(X_{i3} - X_{3(cp)}) + d(X_{i4} - X_{4(cp)})
 \end{aligned}$$

получены единицы измерения и размерные коэффициенты y_i в см для радиусов молекул растворителей R_s .

Для оценки тесноты связи между переменными в ММР вводится коэффициент множественной регрессии K_{mp} , определяемый по формуле:

$$K_{mp}^2 = \Sigma(Y_i - Y_{cp})^2 / \Sigma(y_i - y_{cp})^2$$

где y_i - значения переменной Y , взятые из корреляционной таблицы 6.11 (опорные значения), а Y_i - значения переменной Y , вычисленные по уравнению множественной регрессии (6.38).

Преимущества ММР перед парной корреляцией очевидны при сравнении коэффициентов множественной регрессии K_{mp} и парных корреляций $K_{пк}$. Так, коэффициент K_{mp} от таких базисных параметров, как $T_{кип}$, ρ , η и p по уравнению (6.25) для воды, спиртов, кетонов и других растворителей равен 0.9351, в то время как коэффициенты парных корреляций $R_s - T_{кип}$, $R_s - \rho$, $R_s - \eta$, $R_s - p$, $T_{кип} - \rho$, $T_{кип} - \eta$, $T_{кип} - p$, $\rho - \eta$, $\rho - p$, $\eta - p$ соответственно равны: 0.6102; 0.0226; 0.5121; 0.2513; 0.7851; 0.7008; 0.6355; 0.4136; 0.7422; 0.0786, что заметно меньше 0.9351.

Таким образом, использование в качестве базисных параметров термодинамических (температура кипения, молярная теплота парообразования и др.), кинетических (вязкость и др.), электрических (дипольный момент и др.) свойств и молекулярных характеристик (сумма длин химических связей в молекуле растворителя др.), по существу легко определяемых справочных величин, дает удовлетворительное соответствие оцененных ММР величин с реальными экспериментальными значениями, независимо от природы и класса веществ. Метод множественной регрессии позволяет решать многочисленные задачи при отсутствии важных характеристик не только в аналитической химии, но и в разных отраслях химической науки и технологии.

Список использованной литературы

1. **Крешков А.П.** Основы аналитической химии. Т.2. - М.: Химия, 1976. - 456 с.
2. **Аноганикум.** Т.2. Ред. Кольдиц Л./Пер. с нем. под ред. проф. Петрухина О.М.-М.: Мир, 1984.-632с.
3. **Уильямс У.Дж.** Определение анионов/Пер. с англ. - М.: Химия, 1982.-622с.
4. **Гуляницкий А.** Реакции кислот и оснований в аналитической химии /Пер. с польского. -М.: Мир, 1975.-240с.
5. **Скуг Д., Уэст Д.** Основы аналитической химии. Т.1. /Пер. с англ. Под ред. чл.-корр. АН СССР Ю.А. Золотова - М.: Мир, 1979. - 480 с.
6. **Скуг Д., Уэст Д.** Основы аналитической химии. Т.2./Пер. с англ. под ред. чл.-корр. АН СССР Золотова Ю.А.-М.: Мир, 1979.-438с.
7. **Латимер В.М.** Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. - М.: Издатинлит, 1954.
8. **Кольтгоф И.М., Белчер Р., Стенгер В.А., Матсуяма Дж.** Объемный анализ. Т.3.- М.:ГХИ, 1961.
9. **Эшворт Т.** Титриметрические методы анализа органических соединений./Пер. с англ. - М.: Химия, 1972.
10. **Климова В.А.** Основные микрометоды анализа органических соединений. - М.: Химия, 1975.

11. **Шварценбах Г., Флашка Г.** Комплексонометрическое титрование.-М.: Химия, 1970.
12. Аноганикум. Химический анализ/Пер. с нем. Под ред. проф. О.М.Петрухина - М.: Мир, - 1984. - Т.2.
13. **Кендлин Дж., Тейлор К., Томпсон Д.** Реакции координационных соединений переходных металлов./Пер. с англ. - М.: Мир, 1970.
14. **Лайтинен Г.А.** Химический анализ/Пер.с англ. - М.: Химия, 1966.
15. Руководство по аналитической химии./Пер. с нем. - М.: Мир, 1975.
16. **Шарло Г.** Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений /Пер.с франц. - М.: Химия, 1969. - Ч.1,2.
17. **Золотов Ю.А.** Очерки аналитической химии. - М.: Химия, 1977.
18. **Кукушкин Ю.Н.** Химия координационных соединений. - М.: Высшая школа, 1985.
19. **Мазор Л.** Методы органического анализа./Пер. с англ. - М.: Мир, 1986.
20. **Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В.** Аналитическая химия. - М.: Химия, 1990. - Т.1,2.
21. Основы аналитической химии. Книга 1,2./Под ред. акад. Ю.А.Золотова.-М.: Высшая школа, 1999.
22. **Налимов В.В.** Применение математической статистики при анализе вещества. М.: Физматгиз, 1960.
23. **Зайдель А.Н.** Элементарные оценки ошибок измерений. М.: Наука, 1967.
24. **Спиридонов В.П., Лопаткин А.А.** Математическая обработка физико-химических данных. М.: Издательство МГУ, 1970.
25. **Кассандрова О.Н., Лебедев В.В.** Обработка результатов наблюдений. М.: Наука, 1970.

26. **Батунер Л.М., Позин М.Е.** Математические методы в химической технике. Л.: Химия, 1971. -824 с.
27. **Румицкий Л.З.** Математическая обработка результатов эксперимента. М.: Наука, 1971. 192 с.
28. **Ламперти Дж.** Вероятность. М.: Наука, 1973.-184 с.
29. Математическая статистика/ Под ред. проф. М. Длина. М.: Высшая школа, 1975.
30. **Гнеденко Б.В., Хинчин А.Я.** Элементарное введение в теорию вероятностей. М.: Наука, 1976.
31. **Алдарова Н.Ш., Танганов Б.Б.** Элементы математической статистики в аналитической химии. Улан-Удэ: ВСТИ, 1976.
32. **Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.** Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М.: Высшая школа, 1978. -319 с.
33. **Багаева С.Д., Миронова Э.С.** Теория вероятностей и математическая статистика. Ч.II. Улан-Удэ: ВСТИ, 1987.
34. **Вентцель Е.С.** Теория вероятностей (5-е издание). М.: Высшая школа, 1998. -576 с.
35. **Танганов Б.Б.** Математические методы в курсе аналитической химии.-Улан-Удэ,1999.-104 с.

Приложение I

Программа статистической обработки результатов количественных определений

```

10 defdbl d, e, s, t, x, y: defint c, i, k, n: defstr a
11 screen 0: width 80: color 14,0
20 rem Ввод данных
30 print: print: input " Введите количество точек "; n
40 if n<3 then goto 1000
50 for i=1 to n step 1
60 print: print "точка N"; i
70 input "Значение ="; x(i)
80 next i
90 rem Проверка введенных значений
100 cls: print
110 for i=1 to n step 1
120 color 2: print "Точка N";: color 4: print i;:
130 color 2: print "значение =";: color 14: print x(i)
140 next i
150 color 23: print: print " Все верно ? (Y/N) ": a=input$(1)
160 if a="N" or a="n" then goto 1100
170 rem Расчет среднего значения
180 summa=0
190 for i=1 to n step 1
200 summa=summa+x(i)
210 next i
220 sredne=summa/n

```

```

230 rem Подбор коэффициента Стьюдента
240 if n=3 then t=4.303
250 if n=4 then t=3.182
260 if n=5 then t=2.776
270 if n=6 then t=2.571
280 if n=7 then t=2.447
290 if n=8 then t=2.365
300 if n=9 then t=2.306
310 if n=10 then t=2.262
320 if n=11 then t=2.228
330 if n=12 then t=2.201
340 if n=13 then t=2.179
350 if n=14 then t=2.160
360 if n=15 then t=2.145
370 if n=16 then t=2.131
380 if n=17 then t=2.120
390 if n=18 then t=2.110
400 if n=19 then t=2.103
410 rem Расчет выборочной дисперсии и среднеквадратичной ошибки
420 sdisp=0
430 for i=1 to n step 1
435 sdisp=sdisp+(x(i)-sredne)^2
440 next i
450 disp=sdisp/(n-1)
460 soqv=sqr(disp)
470 rem Расчет точности прямого измерения
480 e1=t·soqv/sqr(n) : e2=e1/sredne·100
490 rem Расчет плотности функции распределения
500 ymax=1/soqv/sqr(2·3.14159)
510 for i=1 to n step 1
520 y(i)=1/soqv/sqr(2·3.14159)·exp(-1·(x(i)-sredne)^2/2/disp)
530 next i
535 if e2>30 then goto 1300

```

```

539 goto 1400
540 screen 2: line (20,180)-(620,180)
550 summa=160-cint(160·ymax/(ymax+1)
560 line (320,180)-(320,ymax)
570 rem circle (320,ymax),4: paint (320,ymax)
580 for i=1 to n step 1
590 cy(i)=160-cint(160/(ymax+1)·y(i)
600 e(i)=(x(i)-sredne)/sredne·100
610 cx(i)=cint(320+10·e(i))
620 circle (cx(i),cy(i)),1: paint (cx(i),cy(i))
630 next i
640 goto 1030
1000 rem Малое количество данных
1010 print: print: color 3: print "Количество точек не должно быть меньше трех "
1020 a=input$(1)
1030 end
1100 rem Исправление неверно введенных данных
1120 cls: print: print: color 14: input "Введите номер исправляемой точки";
1130 if k>n then goto 1180
1140 color 2: print " Точка N";: color 4: print k
1150 color 2: print " старое значение = ";: color 14: print x(k)
1160 color 2: print " новое значение=";: color 14: input x(k)
1170 goto 90
1180 cls: color 20: x1=timer
1190 print: print: print "Нет точки с таким номером !"
1200 x2=timer: x3=x2-x1
1210 if x3<2 then goto 1200
1220 a=inkey$: goto 90
1300 rem Слишком большой разброс
1310 cls: print: print: color 30: print " Очень большой

```

```

разброс данных“
1320 print: print “ построение графика невозможно “
1330 goto 1030
1400 a1=“+-”: rem Вывод на экран данных
1410 cls:print:print:color 14:print “Среднее значение =“;:
    print using “#####.#####”
1420 print: print “Доверительный интервал =“;:
1430 print using “#####.#####”; sredne ;; print “-+”;;
1431 print using “#####.#####”; e1
1440 print: print “Относительная ошибка =“;: print using
    “##.#####”; e2
1450 locate 21: color 22: print “Нажмите любую клавишу”:
    a=input$(1)
1460 cls: color 14: a2=“ “
1470 print “ X(i) “;: print “ Y(i) “;: print “ X(i)-Xcp”
1480 for i=1 to n step 1
1490 print using “##.#####”; x(i);: print a2;
1500 print using “##.#####”; y(i);: print a2;
1510 print using “##.#####”; x(i)-sredne
1520 next i
1530 print color 6: print “Хотите получить распечатку ?
    (Y/N) “: a=input$(1)
1540 if a=“Y” or a=“y” then goto 1700
1550 print: color 6: print “ Хотите посмотреть
    на график ? (Y/N) “: a=input$(1)
1560 if a=“Y” or a=“y” then goto 540 else goto 1030
1700 rem Распечатка
1705 cls: print “Подготовьте принтер к печати”
1706 print “ и нажмите любую клавишу”: a=input$(1)
1710 lprint “Среднее значение =“;: lprint
    using “#####.#####”; sredne
1720 lprint “Доверительный интервал =“;:
1730 lprint using “#####.#####”; sredne;; lprint “-+”;;
1731 lprint using “#####.#####”; e1

```

```

1740 lprint “Относительная ошибка =“;: lprint using
    “##.#####”; e2
1750 lprint “ X(i) “;: lprint “ Y(i) “;: lprint “ X(i) - Xcp “
1760 for i=1 to n step 1
1770 lprint using “##.#####”; x(i);: lprint a2;
1780 lprint using “##.#####”; y(i);: lprint a2;
1790 lprint using “##.#####”; x(i)-sredne
1795 next i; 1900 goto 1550

```

Приложение II

Программа для выполнения расчетов методом наименьших квадратов

```

10 rem “Линейная регрессия”
100 cls
1000 dim x(100), y(100)
1100 input “Число пар значений “;N
1101 if N<2 goto 7040
1200 for i=1 to N
1300 print “x(“;i;”),y(“;i;”) “;
1400 input x(i),y(i)
1700 next i
2000 s1=N
2100 s2=0;s3=0;s4=0;s5=0
2200 for i=1 to N
2300 s2=s2+x(i)
2400 s3=s3+y(i)
2500 s4=s4+x(i)·x(i)
2600 s5=s5+y(i)·x(i)
2610 s6=s6+y(i)·x(i)
2620 s7=s2/N
2630 s8=s3/N
2700 next i
3000 d1=s1·s4-s2·s2

```

```

3100 d2=s3·s4-s5·s2
3200 d3=s1·s5-s2·s3
4000 a=d2/d1
4100 b=d3/d1
5000 print “Уравнение регрессии”
5100 print “ y = “;: print using “#####.#####”;a;:
      print”+ “;: print using “#####.#####”;b;:print “ x ”
6000 s=0
6100 for i=1 to N
6200 s=s+(y(i)-(a·b·x(i)))^2
6300 next i
6500 print “Сумма квадратов отклонений =“;:
      print using “#####.#####”;s
6550 z1=s5/s1-s7·s8
6560 z2=sqr(s4/s1-s7·s7)
6570 z3=sqr(s6/s1-s8^2)
6580 r=z1/(z2·z3)
6581 if r>1 then r=2-r
6600 print “Коэффициент корреляции =“;: print using
      “#.#####”;r
6650 print “Хотите сравнить исходные значения y
      с рассчитанными значениями ? (Y/N)”
6660 a$=input$(1)
6670 if a$=“Y” or a$=“y” goto 6700
6680 if a$=“n” or a$=“N” then 9999 else 6650
6700 print
6750 print “ x   y(измер)   Y(теор) “
6800 for i=1 to N
6850 print using “#####.#####”; x(i),y(i),a+b·x(i)
6900 next i
7040 goto 9999
9999 end

```

Приложение III

Программа расчета параболической функции

$$y = a_0 x^n + a_1 x^{n-1} + \dots + a_n$$

```

1 rem Расчет параболы
100 cls
1100 input “Число пар значений “; N
1110 if N<4 goto 7500
1120 dim x(N)
1130 dim y(N)
1200 for i=1 to N
1300 print “x(“;i;”),y(“;i;”) “;
1400 input x(i), y(i)
1700 next i
2000 s1=N
2100 s2=0;s3=0;s4=0;s5=0;s6=0;s7=0;s8=0;s9=0
2200 for i=1 to N
2250 s2=s2+y(i)
2300 s3=s3+x(i)
2400 s4=s4+x(i)·x(i)
2500 s5=s5+(x(i)·x(i)·x(i))
2600 s6=s6+(x(i)·x(i)·x(i)·x(i))
2700 s7=s7+x(i)·y(i)
2800 s8=s8+(x(i)·x(i))·y(i)
2820 o(i)=(y(i)-s2/s1)^2

```

```

2830 s9=s9+o(i)
2900 next i
3100 L1=(s4·s4-s3·s5)
3200 L2=(s3·s4-s1·s5)
3300 L3=(s4·s7-s2·s5)
3500 L4=s4·s5-s3·s6
3600 L5=s4^2-s1·s6
3700 L6=s4·s8-s2·s6
3800 c=(L3·L4-L1·L6)/(L2·L4-L1·L5)
3810 b=L3/L1-(L2/L1)·c
3811 a=s2/s4-(s3/s4)·b-(s1/s4)·c
3812 m1=o:m3=0
3820 for i=1 to N
3850 s10(i)=(a·x(i)^2+b·x(i)+c)
3860 m1=m1+s10(i)
3870 m2= m1/s1
3875 o1(i)=(s10(i)-m2)^2
3880 m3=m3+o1(i)
3881 next i
3890 R1=m3/s9
3891 R=sqr(R1)
3892 if R<1 goto 3900
3893 R=2-R
3900 cls:print "Уравнение параболы "
4000 print "Y=" using "#####.#####";a;:print".x^2+"
using "#####.#####";b;:print"x+"using "#####.#####";c
4100 print "Коэффициент корреляции R ="
using "#.#####";R
4150 print "Хотите сравнить исходные значения y
с рассчитанными значениями Y (Y/N)";
4200 a$=input$(1)
4250 if a$="N" goto 7500
4251 if a$="n" goto 7500
4253 if a$="Y" or a$="y" then 4400 else 4150

```

```

4400 print " x y(измер) Y(теор) "
4450 for i=1 to N
4500 print using "#####.#####";x(i),y(i),(a·x(i)^2+
b·x(i)+c)
4550 next i
7500 end

```

Приложение IV

Программа для решения системы из n уравнений методом Гаусса

```

0 rem "Программа Гаусса-Жордана"
1rem *****
2rem ***Решение системы из n линейных уравнений***
3rem*** с n неизвестными методом Гаусса-Жордана***
4rem *****
40000 cls:screen 0
50000 dim a(20,18)
50100 input "Число неизвестных";N
50101 if N<2 goto 63999
50200 print "Ввод расширенной матрицы
коэффициентов"
50300 for i=1 to N
50400 for j=1 to N
50500 print "a(“;i;” “;j;”)= “;:input a(i,j)
50600 next j
50700 print "b(“;i;”)= “;:input a(i,N+1)
50800 next i: print
50900 for s=1 to N
51000 for t=s to N
51100 if a(t,s)><0 then 51300

```

```

51200 next t:print "Единственного решения нет":
      goto 63999
51300 gosub 53000
51400 c=1/a(s,s)
51500 gosub 54000
51600 for t=1 to N
51700 if t=s then 52000
51800 c=-a(t,s)
51900 gosub 55000
52000 next t
52100 next s
52200 gosub 56000:goto 63999
53000 rem Подпрограмма для обмена уравнений
53100 for j=1 to N+1
53200 b=a(s,j):a(s,j)=a(t,j):a(t,j)=b
53300 next j
53400 return
54000 rem Подпрограмма для деления строки на
      диагональный элемент
54100 for j=1 to N+1
54200 a(s,j)=c*a(s,j): next j
54400 return
55000rem*****
55002rem*Подпрограмма для вычитания умноженной**
55004rem* на с s-той строки из t-строки **
55005rem*****
55100 for j=1 to N+1
55200 a(t,j)=a(t,j)+c*a(s,j)
55300 next j
55400 return
56000 rem Подпрограмма для вывода решения на экран
56100 for t=1 to N
56200 print "x(“;t;”)= “ using “#####.#####”; a(t,N+1)
56300 next t

```

```

56400 return
63999 end

```

Приложение V

Программа расчета функции по аргументам методом множественной регрессии

```

10 rem Множественная регрессия
15 cls: screen 0,0
20 M$= “! X1 X2 X3 X4 Y Y(расч) !”
30 input “Количество переменных: “;N
31 if N<3 goto 610
35 dim (N),X1(N),X2(N),X3(N),X4(N),O(N),O1(N),
      O2(N),O3(N),O4(N),K(N),VO(N)
40 Z1=):Z2=):Z3=0:Z4=0:Z5=0
60 for i=1 to N
65 print: print “Значение номер “; i
70 input “Значение Y”; Y(i)
85 Z5=Z5+Y(i)
90 input “Значение X1”; X1(i)
105 Z1=Z1+X1(i)
110 input “Значение X2”;X2(i)
125 Z2=Z2+X2(i)
130 input “Значение X3”;X3(i)
145 Z3=Z3+X3(i)
150 input “Значение X4”;X4(i)
165 Z4=Z4+X4(i)

```

```

166 next i
167 print "Все верно (Y/N) ?": ASD$=input$(1)
168 if ASD$="Y" or ASD$="y" goto 170
169 if ASD$="N" or ASD$="n" then gosub 1000 else
    goto 167
170 S1=Z1/N: S2=Z2/N: S3=Z3/N: S4=Z4/N
180 S=Z5/N
210 for j=1 to N
220 O(j)=Y(j)-S
225 O1(j)=X1(j)-S1
230 O2(j)=X2(j)-S2
235 O3(j)=X3(j)-S3
240 O4(j)=X4(j)-S4
250 H1=H1+o1(j)^2
255 H2=H2+O1(j)·O2(j)
260 H3=H3+O1(j)·O3(j)
265 H4=H4+O1(j)·O4(j)
270 W1=W1+O1(j)·O(j)
275 W=W+O(j)^2
280 H5=H5+O2(j)^2
285 H6=H6+O2(j)·O3(j)
290 H7=H7+O2(j)·O4(j)
295 W2=W2+O2(j)·O(j)
300 H8=H8+O3(j)^2
305 H9=H9+O3(j)·O4(j)
310 W3=W3+O3(j)·O(j)
315 H=H+O4(j)^2
320 W4=W4+O4(j)·O(j)
325 next
330 L1=W4·H1-H4·W1
335 L2=H1·H-H4^2
340 L3=H7·H1-H2·H4
345 L4=W2·H1-H2·W1

```

```

350 L5=H2·H3-H1·H6
355 L6=H9·H1-H3·H4
360 L7=W3·H1-W1·H3
370 L9=H8·H1-H3^2
375 L=H1·H5-H2^2
380 M1=L9·L-L5^2
390 M2=L6·L+L5·L3
395 M3=L7·L+L4·L5
400 M4=L1·L-L3·L4
405 M5=L2·L-L3^2
407 if S4=0 then 415 else
    D=(M4·M1-M2·M3)/(M5·M1-M2^2)
410 goto 420
415 D=0
420 G1=M3-M2·D
421 G=G1/M1
425 B=(L4+L5·G-L3·D)/L
430 A=(W1-H2·B-H3·G-H4·D)/H1
440 for i=1 to N
450 K(i)=S+A·O1(i)+B·O2(i)+G·O3(i)+D·O4(i)
460 V=V+K(i)
470 next
480 Vs=V/N
490 for j=1 to N
500 VO(j)=K(j)-Vs
510 R2=R2+VO(j)^2
520 next
529 cls
530 R1=R2/W
540 R=sqr(R1)
545 K1=S-A·S1-B·S2-G·S3-D·S4
581 print: print
582 F$=string$(70, "-"): print F$

```

```

583 print M$
584 F$=string$(70,"-"): print F$
585 for i=1 to N
586 print using "#####.##";
      X1(i),X2(i),X3(i),X4(i),Y(i),K(i)
587 next
588 print F$
589 print: print
590 print "Y=" using "#####.#####";A;:print ".X1+
      ("using "#####.#####";B;:print").X2+
      ("using "#####.#####";G;
      :print").X3+("using "#####.#####";
      D;: print").X4+("using "#####.#####";
      K1;:print")"
600 print "R=" using "#.#####";R
610 end
1000 rem *****
1050 rem*Подпрограмма обработки ошибок ввода***
      rem* данных *****
1080 rem*****
1100 input "Какое значение не верно
      (введите его номер)";i
1200 Z5=Z5-Y(i)
1210 Z1=Z1-X1(i); Z2=Z2-X2(i); Z3=Z3-X3(i);
      Z4=Z4-X4(i)
1250 print "Значение номер ";i
1260 input "Значение Y"; Y(i)
1270 Z5=Z5+Y(i)
1280 input "Значение X1"; X1(i)
1290 Z1=Z1+X1(i)
1300 input "Значение X2"; X2(i)
1310 Z2=Z2+X2(i)
1320 input "Значение X3"; X3(i)
1330 Z3=Z3+X3(i)

```

```

1340 input "Значение X4"; X4(i)
1350 Z4=Z4+X4(i)
1360 print "Будут ли меняться другие значения?"
1370 XC$=input$(1)
1380 if XC$="Y" or XC$="y" goto 1100
1390 if XC$="N" or XC$="n" then return else goto 1360

```

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ПРЕДИСЛОВИЕ	3
I. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ	
I.1. Приготовление стандартных растворов	4
I.1.1. Приготовление титрованного раствора по точной навеске исходного вещества	4
I.1.2. Установка титра раствора при помощи установочного вещества	5
I.1.3. Требования, предъявляемые к установочным веществам	6
I.1.4. Установка титра раствора с помощью другого титрованного раствора	7
I.1.5. Правила, соблюдаемые при приготовлении титрованных растворов и при определении их титров	7
I.2. Приготовление 0.1н. раствора хлористоводородной кислоты	9
I.2.1. Установка титра 0.1н. раствора хлористоводородной кислоты	10
I.2.2. Установка титра 0.1н. раствора хлористоводородной кислоты по тетраборату натрия	11

I.3. Приготовление 0.1н. раствора едкого натра (гидроксида натрия)	15
I.3.1. Установка титра 0.1н. раствора гидроксида натрия по раствору хлористоводородной кислоты . . .	16
I.4. Определение карбонатов	17
I.4.1. Определение содержания растворимых в воде карбонатов щелочных металлов	17
I.4.2. Определение нерастворимых в воде карбонатов . .	19
I.4.3. Определение содержания H_2SO_4 в технической серной кислоте	20
I.4.4. Определение содержания $NaCO_3$ и $NaOH$ при их совместном присутствии	23
I.4.5. Определение содержания $NaCO_3$ и $NaHCO_3$ при их совместном присутствии	26
I.4.6. Определение жесткости воды	29
I.4.7. Определение содержания фосфорной кислоты	33
I.4.8. Анализ полифосфатов	35

II. ПРИМЕНЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

II.1. Вспомогательные реагенты	39
II.2. Окислители	40
II.3. Восстановители	41
II.4. ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯ	41
II.4.1. Преимущества и недостатки перманганатометрического метода	43
II.4.2. Реакции перманганат-иона	44
II.4.3. Конечная точка	45
II.4.4. Устойчивость растворов перманганата	46
II.4.5. Приготовление, стандартизация и хранение растворов перманганата	47
II.4.5.1. Стандартизация раствора перманганата калия по щавелевой кислоте, оксалату аммония	49
II.4.5.2. Метод отдельных навесок	50
II.4.5.3. Установка титра раствора $KMnO_4$ методом	

пипетирования	51
II.4.5.4. Расчет титра и нормальности раствора перманганата калия	52
II.4.6. Определение восстановителей	52
II.4.6.1. Определение щавелевой кислоты и оксалатов	52
II.4.6.2. Определение соединений железа (II)	54
II.4.6.3. Определение содержания железа (II) в присутствии хлорид-ионов	55
II.4.6.4. Определение содержания металлического железа в присутствии оксидов железа	56
II.4.6.5. Определение азотистой кислоты и нитритов . .	57
II.4.6.6. Определение содержания марганца (II) в рудах	59
II.4.7. Определение окислителей	62
II.4.7.1. Определение соединений железа (III)	62
II.4.7.2. Определение нитратов	64
II.4.7.3. Определение дихроматов	66
II.4.7.4. Определение содержания MnO_2 в пиролюзите	68
II.4.7.5. Определение ионов кальция	70
II.5. ИОДОМЕТРИЯ	
II.5.1. Основы иодометрии	75
II.5.2. Методы иодометрического титрования	77
II.5.2.1. Метод прямого титрования	77
II.5.2.2. Метод обратного титрования	77
II.5.2.3. Косвенные методы	78
II.5.2.4. Титрование заместителя	79
II.5.2.5. Иодометрическое определение кислот	79
II.5.2.6. Вещества, определяемые иодометрическим методом	79
II.5.3. Преимущества и недостатки иодометрического метода	81
II.5.3.1. Преимущества	81

II.5.3.2. Недостатки	82
II.5.4. Приготовление стандартного (титрованного) раствора тиосульфата и установка его титра	84
II.5.4.1. Индикатор в иодометрии (крахмал)	85
II.5.4.2. Установка титра стандартного раствора тиосульфата	86
II.5.4.3. Установка титра раствора тиосульфата по дихромату методом пипетирования	87
II.5.4.4. Приготовление стандартного (титрованного) раствора иода и установка его титра	88
II.5.4.4.1. Приготовление стандартного раствора иода	88
II.5.4.4.2. Стандартизация раствора иода по тиосульфату натрия	89
II.5.5. Методы прямого титрования в иодометрии	90
II.5.5.1. Определение мышьяка (III)	90
II.5.6. Методы обратного титрования	92
II.5.6.1. Определение сульфита натрия	92
II.5.6.2. Определение содержания формальдегида в формалине	93
II.5.6.3. Иодометрическое определение гексацианоферрата (III)	94
II.5.7. Методы косвенного титрования	95
II.5.7.1. Определение ионов меди (II)	95
II.5.7.2. Определение диоксида свинца в сурике	99
II.5.8. Косвенное определение кислот иодометрическим методом	100
II.5.8.1. Определение хлороводородной кислоты	100
II.5.8.2. Определение воды по Фишеру	101
III. ПРАКТИКА КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ	
III.1. Приготовление и стандартизация раствора ЭДТА	107
III.2. Комплексонометрический метод определения кальция	108

III.2.1. Определение кальция в природных и сточных водах	111
III.3. Определение жесткости воды комплексонометрическим методом	114
III.4. Определение содержания магния	117
III.5. Комплексонометрическое определение алюминия	118
III.6. Раздельное определение ионов алюминия и железа	120
III.7. Анализ силикатных материалов методом комплексонометрического титрования	121
III.7.1. Определение оксида железа (III) в цементе	122
III.7.2. Определение триоксида алюминия в цементе	123
III.7.3. Определение CaO в цементе комплексонометрическим титрованием	123
III.7.4. Определение суммы CaO и MgO в силикатном материале	124
IV. ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ	
IV.1. АРГЕНТОМЕТРИЯ	126
IV.1.1. Характеристика метода	126
IV.1.2. Адсорбционные индикаторы	127
IV.1.3. Приготовление стандартного раствора хлорида натрия	130
IV.1.4. Определение ионов хлора в техническом хлориде натрия по методу Мора	132
IV.1.4.1. Определение хлоридов в природных водах методом Мора	133
IV.1.4.2. Определение хлоридов в природных водах методом Карпендера-Фольгарда	134
IV.1.5. Определение хлоридов по методу Фаянса	135
IV.2. РОДАНОМЕТРИЯ	
IV.2.1. Характеристика метода	137
IV.2.2. Приготовление 0.1 н. раствора роданида аммония	138

IV.2.3. Определение ионов хлора в растворимых хлоридах по методу Фольгарда	140
IV.2.4. Определение серебра в сплавах	142
IV.3. МЕРКУРИМЕТРИЯ	
IV.3.1. Характеристика метода	145
IV.3.2. Приготовление 0.1 н. раствора нитрата ртути (II)	146
IV.3.3. Установка титра раствора нитрата ртути (II)	147
IV.3.4. Определение ионов хлора в воде меркуриметрическим методом	149
IV.3.4.1. Определение хлоридов в природных водах методом титрования нитратом ртути (II)	149
V. ВЕСОВОЙ АНАЛИЗ	
V.1. Определение ионов железа (III)	151
V.2. Определение сульфат-ионов. I метод	153
V.3. Определение сульфат-ионов. II метод	157
V.4. Определение кристаллизационной воды в соединении $BaCl_2 \cdot 2H_2O$	162
V.5. Определение содержания кальция в карбонате кальция	164
V.6. Весовое определение кальция в сточных и природных водах	166
V.7. Количественное определение содержания магния	167
V.8. Количественное определение ионов хлора	169
V.9. Анализ силикатов	171
V.9.1. Определение гигроскопической влаги в силикатах	173
V.9.2. Определение потерь при прокаливании (п.п.п.)	174
V.9.3. Определение диоксида кремния в силикатах	175
V.9.4. Количественное определение полуторных оксидов и диоксида титана	178
V.9.5. Определение оксидов кальция и магния	

в силикатных материалах	180
V.9.6. Определение сульфатной серы в силикатных материалах	183
V.10. Весовой анализ бронзы и латуни	184
V.10.1. Определение олова в латуни или бронзе	184
V.10.2. Определение свинца в латуни или бронзе	185
V.10.3. Определение меди в латуни (в бронзе)	187
V.10.4. Определение железа в латуни (бронзе)	188
V.10.5. Определение цинка в латуни или бронзе	188
VI. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ	
VI.1. ОЦЕНКА ДОСТОВЕРНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ДАННЫХ	190
VI.1.1. НЕКОТОРЫЕ ПОНЯТИЯ	190
VI.1.1.1. Среднее	191
VI.1.1.2. Воспроизводимость	191
VI.1.1.3. Способы выражения абсолютной воспроизводимости	191
VI.1.1.4. Относительная воспроизводимость	192
VI.1.1.5. Правильность	192
VI.1.1.6. Воспроизводимость и правильность экспериментальных данных	193
VI.1.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ОШИБОК	195
VI.1.2.1. Систематические ошибки	195
VI.1.2.2. Случайные ошибки	196
VI.1.3. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КЛАССИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКИ	
VI.1.3.1. Оценка случайной погрешности прямых измерений	197
VI.1.3.2. Сравнение результатов нескольких серий измерений	210
VI.1.3.2.1. Использование критерия $t_{\alpha, k}$	211
VI.1.3.2.2. Использование критерия F	211
VI.1.3.3. Выявление и исключение промахов	

(грубых ошибок) из серии измерений	213
VI.1.3.4. Погрешности косвенных измерений	218
VI.1.4. Примеры статистической обработки результатов количественных определений	226
VI.2. НАХОЖДЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭКСПЕРИ- МЕНТАЛЬНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ	
VI.2.1. Метод наименьших квадратов	233
VI.2.2. Нахождение параметров линейной зависи- мости вида $y(t) = a + bt$	238
VI.2.3. Нахождение параметров параболической зависимости вида $y(t) = a + bt + ct^2$	241
VI.2.4. Метод множественной регрессии (ММР) при обработке результатов эксперимента и оценке отсутствующих (дефицитных) характеристик систем	246
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	255
ПРИЛОЖЕНИЯ	
Приложение I	258
Приложение II	262
Приложение III.	264
Приложение IV.	266
Приложение V.	268
ОГЛАВЛЕНИЕ	272