

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Саратовский государственный аграрный университет
имени Н. И. Вавилова»

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

краткий курс лекций

для студентов I курса

Направление подготовки
35.03.04 Агрономия

Саратов 2016

УДК 543
ББК 24.4

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор кафедры «Аналитическая химия и химическая экология», ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского»

Е.Г.Кулапина

доктор технических наук, профессор кафедры «Биотехнология и химия»
ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ им. Н.И.Вавилова»

Л.А.Фоменко

Аналитическая химия: краткий курс лекций для студентов I курса направления подготовки 35.03.04 «Агрономия» / Сост.: Н.Н.Гусакова. – ФГБОУ ВО «Саратовский ГАУ». – Саратов, 2016. – 46 с.

Краткий курс лекций по дисциплине «Аналитическая химия» составлен в соответствии с рабочей программой дисциплины и предназначен для студентов направления подготовки 35.03.04 «Агрономия». Курс лекций содержит материал по качественному и количественному химическому анализу. Курс направлен на формирование у студентов знаний об основных аналитических методах, с целью применения их в профессиональной деятельности для повышения плодородия почв и продуктивности агрофитоценозов.

УДК 543
ББК 24.4

© Гусакова Н.Н.2016
© ФГБОУ ВО «Саратовский ГАУ», 2016

Введение

Аналитическая химия – раздел химической науки о методах определения состава вещества. Предметом аналитической химии является теория и практика химического анализа. Химический анализ обеспечивает контроль технологических процессов и качества продукции во многих отраслях промышленности: металлургии, нефтепереработке, химической, пищевой, фармацевтической промышленности. Химический анализ необходим в клинической диагностике, при разведке полезных ископаемых, в мониторинге окружающей среды. Достижения аналитической химии используются в криминалистике, археологии, космических исследованиях.

Знание теоретических основ аналитической химии и владение химическими методами анализа необходимо и специалистам сельского хозяйства для проведения агрохимических исследований. В агрохимической практике анализу подвергаются почвы, растения, удобрения, средства защиты. Определение кислотности почвы и содержания в ней питательных веществ позволяет применять способы ее обработки с целью повышения плодородия, создания оптимальных условий выращивания сельскохозяйственных культур и повышения урожая. Определение питательных веществ в удобрениях необходимо для расчета их оптимальных доз. Контроль содержания пестицидов в почве, водах и сельскохозяйственной продукции позволяет решать вопросы экологического состояния окружающей среды и здоровья потребителя.

Лекция 1

ВВЕДЕНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

1.1. Основные понятия аналитической химии

Аналитическая химия - наука о методах определения состава вещества.

Объектом исследования аналитической химии являются любые элементы окружающей нас среды – горные породы и минералы, воздух, почва, воды природные и промышленные, сточные, металлы и сплавы – продукция металлургии, продукция химической промышленности: лекарственные препараты, удобрения и пестициды, красители, взрывчатые вещества, продукция сельского хозяйства, продукты питания и многое-многое другое вплоть до объектов космоса и живой клетки.

Аналитическая химия позволяет решать проблемы экологии, геологии, медицины, криминалистики, контроля качества продукции и многие другие.

Различают качественный и количественный анализ. Задача **качественного анализа** – обнаружение компонентов, входящих в состав исследуемого объекта. Т.е. другими словами, ставится задача определить **какие** компоненты входят в его состав. Задача **количественного анализа** – определение количественного содержания этих компонентов. Другими словами – **сколько** их содержится в исследуемом объекте.

Проведение любого анализа связано с получением **аналитического сигнала** – это отклик определяемого компонента на оказанное воздействие. Это любой показатель, который можно наблюдать или измерить и который может быть использован для качественного и количественного определения. Аналитическим сигналом может служить какой-либо внешний эффект – изменение окраски раствора, выпадение осадка, выделение газа или он может быть представлен цифрами или кривыми на приборе.

Следует различать принцип анализа, метод анализа, методику анализа.

Принцип анализа – это некоторое явление природы, которое может предоставить исследователю интересующую его информацию.

Метод анализа основывается на принципе, положенном в его основу. Например, явление поглощения света веществом (принцип анализа) лежит в основе метода анализа фотометрия; различие в сорбционной способности веществ лежит в основе хроматографии.

Методика анализа – это описание проведения анализа, инструкция по его выполнению.

Различают: **элементный анализ**, направленный на установление элементного состава объекта (независимо от того, в составе каких соединений эти элементы содержатся), и **вещественный**, цель которого – определение индивидуальных химических соединений. **Структурный анализ** позволяет установить пространственное строение молекул и структуру твердых тел. **Функциональный анализ** – содержание функциональных групп. Отдельное направление анализа – **изучение поведения вещества во времени**: контроль технологических потоков в ходе производственного процесса (производственный анализ), контроль воздушных потоков и природных вод при экологическом мониторинге окружающей среды, контроль изменения состава веществ при хранении (например, при хранении пищевых продуктов, лекарственных препаратов, пестицидов).

1.2. Этапы анализа

Схема *процесса анализа* начинается с превращения задачи в форме, поставленной потребителем в собственно аналитическую задачу. Затем из объекта исследования отбирают пробу. После этого следует стадия пробоподготовки, затем измерения. Завершает процесс анализа обработка результатов, их сведение воедино, представление в форме отчета и передача потребителю.

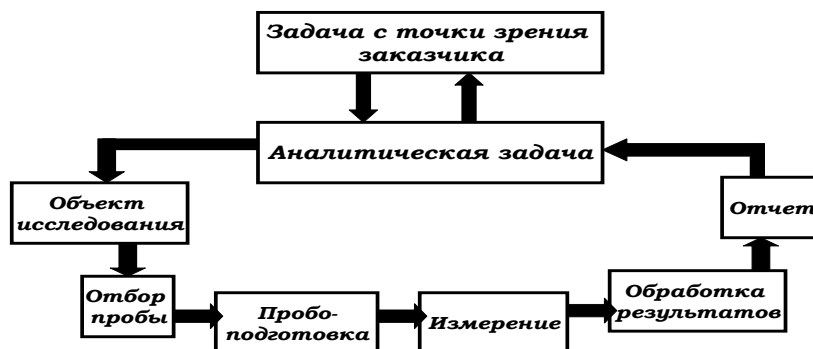


Рисунок 1. Схема процесса анализа

Итак, **Этапы анализа:**

- I. Пробоотбор
- II. Пробоподготовка
- III. Измерение
- IV. Обработка результатов

1.2.1. Пробоотбор

Отбор пробы – операция, имеющая существенное значение при проведении анализа. При неправильно отобранной пробе даже самый точный анализ теряет смысл. **Средняя проба** – часть материала, средний состав которой во всех отношениях идентичен среднему составу исследуемого объекта. Необходимо, чтобы проба была **представительная**, т.е. действительно отражала средний состав исследуемого материала. Первоначальная большая проба, называемая **генеральной пробой** составляется из нескольких **частичных проб**, отбираемых в различных местах партии материала. Генеральную пробу сокращают до **лабораторной пробы**, из которой берут **аналитические пробы** непосредственно для анализа.

Техника пробоотбора зависит от агрегатного состояния материала, степени его неоднородности и других свойств. Для каждого типа анализируемого материала существуют специальные методики взятия пробы. Укажем лишь общие правила пробоотбора.

Места отбора проб распределяют так, чтобы в средней пробе был равномерно представлен весь исследуемый материал. Например, при отборе проб почвы с прямоугольного участка точки отбора проб часто располагают «конвертом» - по углам и в середине; на узком вытянутом участке – вдоль него; на больших площадях – на взаимно пересекающихся диагоналях или осевых линиях.

При отборе проб следует обращать внимание на неоднородность материала. Так, состав одной партии горной породы может быть различным в разных кусках и даже крупинках. С целью увеличения однородности твердого материала, его измельчают и перемешивают.

Распространенным способом сокращения пробы до лабораторной является **квартование**. Материал насыпают на стол, придают форму плоского круга или квадрата, который делят на четыре части (квартуют). Два диагонально расположенных сектора отбрасывают, два оставшихся соединяют вместе и перемешивают. Снова повторяют квартование до получения массы лабораторной пробы.



Рисунок 2. Схема квартования пробы

Материал, не подвергающий дроблению, например металлы и сплавы, пробу отбирают сверлением и распиливанием.

Отбор жидких проб различается для однородных и неоднородных жидкостей. Если, например, природные воды содержат взвешенные твердые частицы, то для достижения однородности необходимо перемешивание или проба отбирается несколькими порциями на разной глубине. Для взятия проб применяют специальные пробоотборники.

Газы, в отличие от твердых материалов, характеризуются однородностью. Пробы газов обычно отбирают в герметичные сосуды, из которых вытесняют воздух длительным пропусканием через них газа. Кроме этого, применяют специальные адсорбирующие патроны, в которых происходит поглощение газов активной поверхностью адсорбента.

При анализе промышленных газов и вод пробы нередко отбираются из технологических потоков – непрерывно или периодически. В современных условиях возможно автоматическое проведение отбора проб и анализа, что позволяет осуществлять контроль технологических процессов. Этот же принцип применяется при проведении экологических исследований (мониторинг окружающей среды).

1.2.2. Пробоподготовка

Прежде чем непосредственно перейти к анализу, нужно перевести пробу в удобную для проведения измерений форму (этот этап работы называется **пробоподготовка**). Для этого используются различные приемы:

Физические – высушивание (удаление влаги), измельчение, обработка поверхности (при анализе металлов).

Растворение твердых проб в подходящем растворителе. Удобнее всего работать с водными растворами, но если проба в воде нерастворима, то растворяют в кислотах, в органических растворителях.

Разложение (вскрытие) проб: различают «мокрый» и «сухой» способы. Первый заключается в обработке жидкими реагентами - концентрированными кислотами

(HNO_3 , смесь HNO_3 и H_2SO_4), нередко с добавлением окислителей (хлората, перманганата). К «сухим» способам разложения пробы относится, например, сплавление пробы в тигле со специальным реагентом – плавнем, например, Na_2CO_3 (щелочное сплавление), пиросульфат калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (кислотное), Na_2O_2 (окислительное). После охлаждения расплав растворяют в воде или разбавленных кислотах.

Разделение и концентрирование. Разделение служит для отделения определяемого компонента от мешающих компонентов или от матрицы образца. Концентрированием называется процесс, при котором возрастает концентрация или доля определяемого компонента по отношению к другим компонентам по сравнению с исходной пробой. Для достижения этих целей применяются: отгонка летучих компонентов, осаждение, электролиз, экстракция, ионный обмен, хроматография.

1.2.3. Измерение

Подготовленную соответствующим образом пробу подвергают измерительному процессу в соответствии с принципом, положенным в основу выбранного метода анализа.

Классификация методов анализа:

1. **Химические** – основаны на химических реакциях. Сам факт протекания реакции (и наблюдаемый при этом эффект) используют для качественного анализа. Измерение количества вещества, вступившего в реакцию, позволяет получить информацию о его количественном содержании.

2. **Физико-химические** – основаны на зависимости состава исследуемого объекта от физического показателя, изменяющегося в результате химической реакции.

3. **Физические** – основаны на физических явлениях, зависящих от состава анализируемого объекта.

4. **Биологические** – методы, основанные на отклике живых организмов на изменения в окружающей их среде. Эти методы нашли применение для оценки экологического состояния окружающей среды (биоиндикация). В роли индикаторных организмов могут выступать водоросли, растения, инфузории, рачки (дафнии). Аналитическим сигналом служат интенсивность роста, выживаемость.

1.2.4. Обработка результатов

Обработка результатов измерения направлена на преобразование их в аналитическую информацию, касающуюся качественного и количественного состава исследуемого объекта. В современных приборах значительную часть этой работы выполняет компьютер.

1.3. Обеспечение качества анализа

Результаты аналитических измерений неизбежно содержат некоторые погрешности, как бы тщательно не выполнялись все операции. Оценка ошибок анализа имеет прямое значение для оценки правильности полученных результатов.

Результаты, получаемые при проведении количественного анализа, должны быть правильными и воспроизводимыми.

Правильность – это соответствие результата анализа истинному значению содержания определяемого компонента в анализируемом образце.

Разность между полученным результатом и истинным (или наиболее достоверным) называется абсолютной ошибкой.

$$D_{\text{абс.}} = |x_i - \mu|$$

Отношение абсолютной ошибки к истинному значению называется относительной ошибкой. Обычно выражают в процентах:

$$D_{\text{отн.}} = \frac{|x_i - \mu|}{\mu} \cdot 100\%$$

Различают следующие виды ошибок:

Систематические ошибки - зависят от определенных причин и повторяются при выполнении параллельных измерений. Они имеют постоянный знак, т.е. влияют на результат либо только в сторону его увеличения, либо только уменьшения. Среди систематических ошибок выделяют:

1. *инструментальные ошибки* – зависящие от точности изготовления приборов, например, точности калибрования разновесок или мерной посуды;
2. *методические ошибки* – зависящие от особенностей применяемого метода анализа, например, индикаторная ошибка при титриметрическом анализе, растворимость осадка при промывании в гравиметрии, неустойчивость фотометрируемых растворов во времени;
3. *ошибки, определяющиеся чистотой применяемых реактивов* – возникающие из-за присутствия в них определяемых веществ или веществ, мешающих определению;

Способы обнаружения систематических ошибок:

1. Выполнение анализа другим методом (в т.ч. другим измерительным прибором, с другими реактивами и в другой лаборатории);
2. Проведение холостого опыта. Если есть вероятность того, что применяемые реактивы содержат определяемый компонент, то необходимо провести анализ без исследуемого образца, только с используемыми реактивами. Полученное содержание компонента в реактивах потом вычитают из результата анализа исследуемого образца.
3. Анализ стандартных образцов. Это образцы материалов, содержание компонентов в которых известно с высокой точностью, что позволяет применять их для контроля правильности анализа.

Влияние систематических ошибок можно устранить или ввести на них поправку.

Случайные ошибки – возникают случайным образом, в силу неопределенных причин и при повторных измерениях имеют разные значения и знаки.

Учесть и исключить такие ошибки невозможно, но они могут быть уменьшены при увеличении числа параллельных определений с последующей обработкой полученных результатов методами математической статистики.

Грубые ошибки (промахи) – результаты, вызванные грубыми ошибками при проведении анализа: ошибки при снятии показаний с приборов, потери части раствора из-за проливания, случайный обмен колбами с другим аналитиком и др. Такие результаты обращают на себя внимание в ряду результатов параллельных измерений, т.к. заметно превышают их или наоборот, заметно ниже. Грубые промахи отбрасываются. Промахи могут быть даже у самого опытного аналитика. А чтобы не

принять промах за правильный результат, определение должно проводится не один раз, а как несколько параллельных определений.

Воспроизводимость характеризует повторяемость результатов измерений, близость их друг к другу. Разброс результатов оценивается по отношению к истинному значению или среднему результату измерений. Воспроизводимость сама по себе не может служить доказательством правильности анализа. Если мы выполняем измерения на неправильно отрегулированном приборе, то не смотря на воспроизводимые результаты, правильным анализ не будет.

Вопросы для самоконтроля

1) Что изучает аналитическая химия и какие задачи она решает? В чем вы видите применение знания аналитической химии для своей специальности?

2) В результате анализа установлено, что исследуемый сплав является бронзой. Кроме этого выяснено, что он содержит 90% меди и 10% олова. Какой из установленных фактов является результатом качественного, а какой – количественного анализа?

3) Аналитический сигнал, способы его регистрации.

4) Основные этапы проведения анализа, их краткая характеристика.

5) Классификация ошибок анализа. Способы их устранения или сведения к минимуму.

6) Правильность и воспроизводимость анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Сергеева И.В.** Практикум по аналитической химии: учебное пособие/ И.В.Сергеева, Н.Н.Гусакова . т.в. Холкина, Т.Н. Сердюкова/ ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ».- Саратов: Буква, 2015.-176 с.
2. Основы аналитической химии: в 2-х кн. Т.1. Общие вопросы. Методы разделения: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 384 с.
3. Основы аналитической химии. В 2-х кн. Кн.2. Методы химического анализа: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 408 с.

Дополнительная

1. **Васильев, В. П.** Аналитическая химия. Лабораторный практикум: пособие для вузов / В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина. – М.: Дрофа, 2004. – 416 с.
2. **Отто, М.** Современные методы аналитической химии / М. Отто. – М.: Техносфера, 2006. – 416 с.
3. Практикум по аналитической химии: учебное пособие для студентов агрономических специальностей / ред. Г.Е. Рязанова. – Саратов: Изд-во СГАУ, 2003. – 163 с.
4. **Харитонов, Ю. Я.** Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2010. – 616 с.
5. **Харитонов, Ю. Я.** Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2010. – 560 с.
6. **Васильев, В. П.** Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1: Титриметрические и гравиметрические методы анализа: учебник для студентов вузов, обучающихся по химико-технологическим специальностям / В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2005. – 366 с.
- 7.

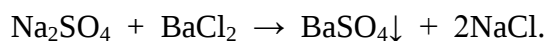
Лекция 2

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

2.1. Аналитические реакции

В основе химического качественного анализа лежит **аналитическая или качественная реакция**. Это химическая реакция между определяемым элементом и определенным веществом, называемым **реагентом** или **реактивом**. Причем, для аналитических целей применимы лишь те реакции, которые сопровождаются внешним эффектом – **аналитическим сигналом**. Аналитическим сигналом может служить изменение окраски раствора, выпадение осадка, выделение газа.

В основном аналитические реакции проводятся в растворах (так называемый «анализ мокрым путем»). Поэтому в случае растворов электролитов (солей, кислот, оснований) анализ сводится к обнаружению ионов – катионов и анионов. Например, качественная реакция на сульфат-анион – реакция с хлоридом бария:



BaCl_2 – реагент на сульфат-анион, аналитическим сигналом является выпадение белого осадка сульфата бария.

Для обнаружения (или говорят «открытия») карбонат-аниона используют реакцию с раствором соляной кислоты, сопровождающуюся в качестве аналитического сигнала выделением пузырьков углекислого газа:



2.2. Классификация аналитических реакций по способу выполнения

Реакции в растворах по способу их выполнения делят на пробирочные, микрокристаллоскопические и капельные. **Пробирочные реакции**, как ясно из названия выполняют в пробирках. **Капельные реакции** проводят, нанося капли реактивов на полоску фильтровальной бумаги, а также на предметное стекло, часовое стекло или на специальную капельная пластинка с углублениями, и наблюдают образование цветного пятна. В капельном анализе распространены **реактивные бумаги**: на такую бумагу уже нанесен реагент и анализ сводится к нанесению на нее анализируемого раствора и наблюдению окраски. **Микрокристаллоскопические реакции** проводятся на предметном стекле. О наличии обнаруживаемого элемента судят по форме и цвету образовавшихся кристаллов, рассматривая их под микроскопом.

Аналитические реакции могут быть выполнены и «сухим путем». К числу таких реакций относятся, например, реакции **окрашивания пламени** солями некоторых металлов. Так соли натрия при внесении их на платиновой проволоке в пламя газовой горелки окрашивают его в желтый цвет, соли калия – в фиолетовый, бария – в желто-зеленый, стронция – в карминово-красный.

Другой прием анализа «сухим путем» – образование **окрашенных перлов (стекел)** тетрабората натрия (буры) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или «фосфорной соли» – гидрофосфата натрия и аммония $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при сплавлении их с солями некоторых металлов. Обычно реакцию проводят в ушке платиновой проволоки. Так, например, при сплавлении с бурой получается окрашенная капля борного стекла («перл буры») синего цвета для кобальта и зеленого для хрома. Реакции сухим путем применяются в

качественном анализе как вспомогательные и главным образом при предварительных испытаниях образца.

2.3. Характеристики аналитической реакции

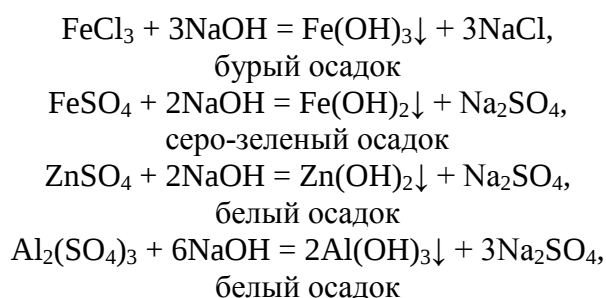
Важной характеристикой аналитической реакции является ее **чувствительность**. Чувствительность определяется минимальным содержанием определяемого вещества, при котором возможно его обнаружение с помощью данной реакции. Чем меньшее количество вещества позволяет открыть данная реакция, тем она более чувствительна.

С количественной стороны чувствительность характеризуется показателями:

1. **Открываемый минимум** – это минимальная масса вещества или иона, которая может быть открыта с помощью данной реакции при определенных условиях проведения. Выражают в мкг ($1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г}$).
2. **Предел обнаружения или предельная концентрация** – это наименьшее содержание определяемого вещества в г/мл, при котором по данной реакции можно обнаружить его присутствие.
3. **Предельное разбавление** – величина, обратная пределу обнаружения. Она выражается в мл/г и показывает, в каком объеме воды содержится 1 г определяемого вещества. Предельное разбавление представляют также в виде отношения $1 : V$, где V – объем воды в мл, приходящийся на 1 г открываемого вещества. (Например, для Cu^{2+} с аммиаком 250 000 мл/г или $1 : 250\,000$).

Чем меньше предел обнаружения и чем больше предельное разбавление, тем чувствительнее реакция.

Другая характеристика аналитической реакции – **селективность (избирательность)**. Она определяется числом ионов, при взаимодействии с которыми реактив дает сходный эффект. Чем меньше число таких ионов, тем выше селективность. Например, если подействовать раствором гидроксида натрия на раствор смеси указанных ниже солей, то выпадут осадки их гидроксидов:



Гидроксид натрия в этом случае действует как неизбирательный реагент. Реагенты, которые дают характерные реакции с целой группой ионов называются **групповыми**. Они находят применение в качественном анализе, когда необходимо разделить сложную смесь ионов на более мелкие группы, тем самым упрощая анализ.

Аналитические реакции, позволяющие обнаружить только один ион в присутствии других ионов, называются **специфическими**. Такие реакции очень важны для анализа, однако их очень немного. Например, специфична реакция открытия катиона аммония действием щелочи при нагревании: $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} = \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$, т.к. узнаваемый по запаху аммиак выделяется только из солей аммония. Специфическими являются реакции обнаружения йода с крахмалом, нитрит-иона с реактивом Грисса.

Но чаще аналитические реагенты дают сходный аналитический сигнал с некоторым числом ионов и являются в той или иной степени селективными. Селективность можно повысить, создавая определенные условия проведения реакции, при которых реагент взаимодействует с ионами более избирательно. Для этого, например, регулируют кислотность раствора или маскируют мешающие ионы. **Маскировка** сводится к связыванию мешающего иона в прочное соединение, что не дает ему возможность взаимодействовать с реагентом. Чаще всего используются реакции комплексообразования, например, мешающее действие катиона Fe^{3+} устраняют, связывая его в комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$ действием фторида натрия.

2.4. Дробный и систематический анализ

Для обнаружения ионов при совместном присутствии применяют дробный и систематический методы анализа.

Дробный анализ представляет собой обнаружение ионов в отдельных порциях раствора с помощью специфических реакций, а также селективных, проводимых в специфических условиях. Последовательность открытия ионов при этом не имеет значения. Этот метод прост в выполнении, но применяется ограниченно, так как число специфических реакций невелико.

Систематический анализ – это определенная последовательность выполнения аналитических реакций, в ходе которой сложную смесь ионов разделяют на группы действием групповых реагентов, а затем проводят обнаружение ионов внутри каждой группы. Последовательность выполнения операций при систематическом анализе должна строго соблюдаться. Этот метод трудоемок, но универсален. Дробный и систематический методы анализа дополняют друг друга.

2.5. Классификация ионов в качественном анализе

В основу классификации ионов положено различие в растворимости образуемых ими соединений. Для катионов одной из применяемых является сульфидно-карбонатная классификация. Все катионы в ней подразделяются на пять аналитических групп.

Таблица 1 – Сульфидно-карбонатная классификация катионов

1 группа	2 группа	3 группа	4 группа	5 группа
Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+}	Hg^{2+} , As^{III} , As^{V} , Sb^{III} , Sb^{V} , Sn^{II} , Sn^{IV}
Группового реагента нет	Групповой реагент $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в среде $\text{NH}_4\text{OH} - \text{NH}_4\text{Cl}$	Групповой реагент $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в среде $\text{NH}_4\text{OH} - \text{NH}_4\text{Cl}$	Групповой реагент H_2S в присутствии HCl	Групповой реагент Na_2S
Карбонаты растворимы в воде	Карбонаты не растворимы в воде	Сульфиды растворимы в разбавленных кислотах	Сульфиды не растворимы в разбавленных кислотах	
Сульфиды растворимы в воде		Сульфиды не растворимы в воде		

При выполнении систематического анализа последовательность выделения аналитических групп выполняется от конца таблицы к началу (то есть обратно нумерации групп). Сначала выделяют последнюю группу, затем предыдущую ей и так далее; катионы первой группы, оставшиеся в растворе, анализируют в последнюю очередь.

В отличие от классификации катионов, классификация анионов не является строго установленной. Наиболее распространенной является классификация, исходящая из различной растворимости солей бария и серебра.

Таблица 2 – Классификация анионов

№ группы	Анионы	Групповой реагент
1	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}	BaCl_2
2	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}	AgNO_3
3	NO_2^- , NO_3^-	Группового реагента нет

Анализ анионов имеет свои особенности. В отличие от катионов, анионы часто мешают обнаружению друг друга. Поэтому многие из них открывают дробным методом из отдельных порций испытуемого раствора. Лишь в отдельных случаях прибегают к систематическому ходу анализа, например, при анализе анионов второй группы.

Вопросы для самоконтроля

- 1) Основные понятия теории качественного анализа: аналитическая реакция, аналитический сигнал.
- 2) Приведите примеры качественных реакций, применяемых для обнаружения важнейших катионов и анионов. Укажите аналитический сигнал.
- 3) Характеристики аналитической реакции: чувствительность и селективность.
- 4) Аналитические реагенты: групповые, селективные, специфические. Примеры.
- 5) Дробный анализ, условия его применения.
- 6) Классификация ионов в качественном анализе и схема проведения систематического анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Сергеева И.В.** Практикум по аналитической химии: учебное пособие/ И.В.Сергеева, Н.Н.Гусакова . т.в. Холкина, Т.Н. Сердюкова/ ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ».- Саратов: Буква, 2015.-176 с.
2. Основы аналитической химии: в 2-х кн. Т.1. Общие вопросы. Методы разделения: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 384 с.
3. Основы аналитической химии. В 2-х кн. Кн.2. Методы химического анализа: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 408 с.

Дополнительная

1. **Васильев, В. П.** Аналитическая химия. Лабораторный практикум: пособие для вузов / В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина. – М.: Дрофа, 2004. – 416 с.
2. **Отто, М.** Современные методы аналитической химии / М. Отто. – М.: Техносфера, 2006. – 416 с.
3. Практикум по аналитической химии: учебное пособие для студентов агрономических специальностей / ред. Г.Е. Рязанова. – Саратов: Изд-во СГАУ, 2003. – 163 с.
4. **Харитонов, Ю. Я.** Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2010. – 616 с.
5. **Харитонов, Ю. Я.** Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2010. – 560 с.
6. **Васильев, В. П.** Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1: Титриметрические и гравиметрические методы анализа: учебник для студентов вузов, обучающихся по химико-технологическим специальностям / В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2005. – 366 с.

Лекция 3

ГРАВИМЕТРИЯ

3.1. Основы метода

Гравиметрический анализ (гравиметрия) основан на измерении массы определяемого компонента пробы, выделенного в виде малорастворимого соединения.

Метод заключается в том, что навеску пробы растворяют в воде или другом растворителе, определяемый элемент осаждают подходящим осадителем, осадок отделяют от раствора фильтрованием, промывают, высушивают или прокаливают до постоянной массы, взвешивают и по результатам взвешивания рассчитывают содержание компонента.

Обычно осадки представляют собой малорастворимые карбонаты, фосфаты, сульфиды, гидроксиды. Например, катионы железа (III) осаждают в виде гидроксида: $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$, катионы бария – в виде сульфата: $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4\downarrow$.

Соединение, в виде которого определяемый компонент выделяется в виде осадка, называется **осаждаемая форма**. В рассмотренном примере это вещества: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и BaSO_4 .

Требования, предъявляемые к осаждаемой форме:

1) Осадок должен обладать минимальной растворимостью. В противном случае часть определяемого компонента останется в растворе, и осаждение будет неполным.

2) Структура осадка должна быть такой, чтобы позволяла легко отфильтровывать его и промывать от примесей. В этом отношении удобны крупнокристаллические осадки. Но приходится работать и с мелкокристаллическими осадками, такими как BaSO_4 , и с аморфными гидроксидами – $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$. При фильтровании мелкокристаллических осадков есть опасность прохождения их частиц через поры фильтра. Аморфные фильтруются медленно, они склонны к пептизации (переходу в раствор) и, кроме того, такие осадки легко адсорбируют примеси. Поэтому нужно соблюдать правильные условия выполнения эксперимента.

Соединение, в виде которого производится взвешивание, называется **весовая форма**. Весовая форма образуется в результате высушивания и прокаливания осаждаемой формы. При этом осаждаемая форма может претерпевать химическое превращение, например: $2\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Здесь Fe_2O_3 – весовая форма. В случае термически устойчивых соединений, осаждаемая и весовая формы совпадают (например, в случае осадка BaSO_4).

Требования, предъявляемые к весовой форме:

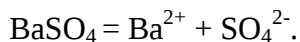
1) Точное соответствие состава весовой формы ее химической формуле. Без этого невозможно вычисление результатов анализа.

2) Химическая устойчивость. Весовая форма должна оставаться устойчивой при хранении: не должна впитывать из воздуха водяные пары, углекислый газ и другие компоненты, не должна окисляться, разлагаться и т.д.

3) Желательно, чтобы весовая имела большую молекулярную массу при небольшом содержании определяемого компонента. Это снижает погрешность результатов анализа.

3.2. Произведение растворимости

Не существует абсолютно нерастворимых осадков. Любая реакция осаждения в некоторой степени обратима. Рассмотрим равновесие в системе осадок – раствор на примере осадка сульфата бария:



Константа равновесия:

$$K = \frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{BaSO}_4]}.$$

Концентрация твердого вещества постоянна, ее можно включить в константу. Полученная таким образом константа называется **произведение растворимости**:

$$\text{ПР} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}].$$

Таблица 3 – Произведения растворимости некоторых малорастворимых соединений

Формула вещества	ПР
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$
Ag ₂ SO ₄	$1,6 \cdot 10^{-5}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$
CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$
Al(OH) ₃	$3,2 \cdot 10^{-34}$
Fe(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-38}$
MgNH ₄ PO ₄	$2,5 \cdot 10^{-13}$
PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$

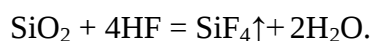
Чем меньше произведение растворимости, тем менее растворим осадок.

В гравиметрии используются осаждаемые формы, для которых **ПР < 10⁻⁸**.

3.3. Метод отгонки

Метод отгонки представляет собой вариант гравиметрического анализа, при котором определяемое вещество отгоняется в виде летучего соединения. Распространенным анализом по методу отгонки является определение кристаллизационной воды в кристаллогидратах, которая удаляется из образца пробы при нагревании: $\text{BaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{BaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow$. Аналогично определяется влажность почвы и сыпучих пищевых продуктов: муки, сахарного песка и др. Содержание влаги определяют по убыли массы вещества.

Метод отгонки применяют при анализе карбонатов, нитратов, силикатов, которые при химических реакциях образуют летучие соединения. Так CO₂ выделяют их карбонатов действием соляной кислоты. Для определения SiO₂ используют реакцию с плавиковой кислотой, в результате которой выделяется летучий SiF₄:



Летучий продукт реакции поглощается подходящим поглотителем, содержание определяемого вещества определяется по увеличению массы поглотителя.

3.4. Применение гравиметрии

Гравиметрический анализ находит широкое применение для определения большого числа элементов в различных объектах. Отметим наиболее классические примеры его применения. Кроме определения содержания воды, гравиметрическим методом определяют кальций, магний, фосфаты, силикаты в горных породах и минералах, железо и алюминий в сплавах.

Таблица 4 – Примеры гравиметрических определений

Элемент	Осаждаемая форма	Весовая форма
Ca	CaC_2O_4	CaO
Mg, P	MgNH_4PO_4	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
Al	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Al_2O_3
Fe	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Fe_2O_3
Ba, S	BaSO_4	BaSO_4
Pb	PbSO_4	PbSO_4
Cr	BaCrO_4	BaCrO_4
Ag, Cl	AgCl	AgCl
Zn	ZnNH_4PO_4	$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$
Si	$\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	SiO_2

Гравиметрический метод очень трудоемок. В настоящее время его применяют в тех случаях, когда требуется определить содержание основного компонента с высокой точностью, например при анализе стандартных образцов.

Вопросы для самоконтроля

- 1) Сущность гравиметрического метода анализа, примеры определений.
- 2) Осаждаемая форма. Требования, предъявляемые к осаждаемой форме.
- 3) Весовая форма. Требования, предъявляемые к весовой форме.
- 4) Произведение растворимости. Выбор осаждаемой формы по величине произведения растворимости. Пользуясь данными таблицы 3, предложите осаждаемую форму для гравиметрического определения кальция.
- 5) Сущность метода отгонки, его отличие от метода осаждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Сергеева И.В.** Практикум по аналитической химии: учебное пособие/ И.В.Сергеева, Н.Н.Гусакова . т.в. Холкина, Т.Н. Сердюкова/ ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ».- Саратов: Буква, 2015.-176 с.
2. Основы аналитической химии: в 2-х кн. Т.1. Общие вопросы. Методы разделения: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 384 с.
3. Основы аналитической химии. В 2-х кн. Кн.2. Методы химического анализа: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 408 с.

Дополнительная

1. **Васильев, В. П.** Аналитическая химия. Лабораторный практикум: пособие для вузов / В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина. – М.: Дрофа, 2004. – 416 с.
2. **Отто, М.** Современные методы аналитической химии / М. Отто. – М.: Техносфера, 2006. – 416 с.
3. Практикум по аналитической химии: учебное пособие для студентов агрономических специальностей / ред. Г.Е. Рязанова. – Саратов: Изд-во СГАУ, 2003. – 163 с.
4. **Харитонов, Ю. Я.** Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2010. – 616 с.
5. **Харитонов, Ю. Я.** Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2010. – 560 с.
- 6 **Васильев, В. П.** Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1: Титриметрические и гравиметрический методы анализа: учебник для студентов вузов, обучающихся по химико-технологическим специальностям / В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2005. – 366 с.

Лекция 4

СТАДИИ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

4.1. Осаждение

Осаждение – стадия гравиметрического анализа, цель которой – перевод определяемого компонента из раствора в малорастворимое соединение.

Условия осаждения различаются в случае образования кристаллических и аморфных осадков. Для первых необходимо создавать условия, чтобы осадок получился достаточно крупнокристаллическим. Это уменьшает возможность потери осадка при прохождении через поры фильтра. Вообще, с такими осадками удобно работать во всех отношениях: они легко фильтруются и промываются.

Для получения крупнокристаллического осадка необходимо низкое пересыщение раствора в процессе осаждения и небольшая скорость образования осадка. Для достижения этой цели используют следующие приемы:

- 1) Осаждение проводят из разбавленных растворов.
- 2) Осадитель прибавляют медленно, по каплям.
- 3) Осаждение проводят при постоянном перемешивании для предотвращения сильных местных пересыщений.

4) Осаждение ведут из горячего раствора, т.к. растворимость большинства осадков увеличивается с повышением температуры.

5) Осаждение ведут при наименьшем значении pH, при котором возможно осаждение. Многие осадки растворимы в относительно более кислой среде, поэтому скорость образования осадка ниже.

6) Образовавшемуся осадку дают определенное время постоять для созревания или старения. При этом происходит рост более крупных кристаллов за счет мелких, являющихся более растворимыми. За счет их растворения и перекристаллизации на более крупные кристаллы происходит также совершенствование кристаллической структуры. При этом происходит частичное освобождение осадка от примесей, осадок получается более чистый.

Для аморфных осадков следует создавать условия, препятствующие их пептизации – переходу в коллоидный раствор. Кроме того, обладая развитой поверхностью, объемистые аморфные осадки сильно адсорбируют примеси. Условия образования аморфных осадков во многом противоположны тем, которые требуются для получения кристаллических осадков:

- 1) Осаждение проводят в присутствии электролита-коагулятора.
- 2) Осаждение проводят из концентрированных растворов концентрированным раствором осадителя, который следует прибавлять быстро. В этих условиях аморфные осадки образуются не столь рыхлыми, лучше оседают на дно, легче отмываются от примесей.
- 3) Аморфным осадкам после осаждения не дают стоять, и сразу подвергают дальнейшим операциям – фильтрованию и промыванию. При стоянии такой осадок легко загрязняется примесями.

Выбирая осадитель, предпочтение отдают летучим веществам. В этом случае его остаток, не удаленный при промывании, улетучится при прокаливании. Поэтому,

например, Fe^{3+} осаждают действием NH_4OH , а не NaOH или KOH ; Ba^{2+} осаждают действием H_2SO_4 , а не Na_2SO_4 или K_2SO_4 .

Осадитель обычно берут в некотором избытке по сравнению со стехиометрическим количеством (обычно в полуторократном). Это необходимо для достижения полноты осаждения. Так растворимость осадка хлорида серебра подавляется добавлением избытка нитрата серебра, т.к. равновесие реакции: $\text{AgCl} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ при увеличении концентрации Ag^+ смещается влево.

Однако слишком большой избыток осадителя использовать нельзя, т.к. в этом случае возможно наоборот увеличение растворимости осадка вследствие протекания реакций образования комплексных соединений, кислых солей, растворимости амфотерных соединений. Так при избытке NH_4OH при осаждении алюминия в виде $\text{Al}(\text{OH})_3$ возможно образование растворимого алюмината вследствие амфотерности гидроксида алюминия: $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- = \text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$. При осаждении свинца в виде сульфата серной кислотой, в избытке осадителя возможно образование растворимого гидросульфата: $\text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$.

4.2. Фильтрация и промывание осадка

Фильтрация – стадия гравиметрического анализа, цель которой – отделение образовавшегося осадка от раствора.

Для фильтрации применяют так называемые беззольные фильтры, которые изготавливаются из специально обработанной фильтровальной бумаги. При сгорании таких фильтров образуется очень мало золы (масса золы указывается на упаковке фильтров). Масса золы настолько мала, что ею можно пренебречь. Однако, если она сопоставима с массой осадка, то ее вычитают из массы осадка. Фильтры бывают различной плотности. Плотность фильтра обозначается цветом бумажной ленты на упаковке. Фильтры с красной (или черной) лентой крупнопористые, они применяются для студенистых аморфных осадков. Для фильтрации большинства осадков берут фильтры средней плотности (белая лента). Фильтры с синей лентой («баритовые») наиболее плотные, применяются для мелкокристаллических осадков (например, BaSO_4). Фильтр вкладывают в стеклянную воронку, которую вставляют в кольцо штатива, под воронку подставляют химический стакан.

Применяются также специальные фильтрующие воронки из стекла и впаянной пористой стеклянной пластинкой, которая является фильтрующим слоем. Фильтрацию проводят, используя водоструйный или вакуум-насос.

Цель **промывания осадка** – удаление с него адсорбированных примесей. Редко промывают осадок на фильтре. Чаще осадок промывают **декантацией**, т.е. в воронку с фильтром осторожно сливают жидкость, находящуюся над осадком, стараясь его не взмучивать. Жидкость следует сливать по стеклянной палочке, ее конец следует держать ближе к трехслойной части фильтра, но не касаясь его. В стакан с осадком прибавляют промывную жидкость, перемешивают, дают частицам осадка осесть и снова сливают жидкость на фильтр. Промывание проводят несколько раз небольшими порциями промывной жидкости. Последнюю порцию промывной жидкости анализируют на содержание следов примеси.

После этого осадок *количественно* (т.е. без потерь) переносят на фильтр, взмутив его с порцией промывной жидкости. Стакан и палочку обмывают из промывалки промывной жидкостью. Последние частицы снимают кусочком беззольного фильтра, который также помещают на фильтр.

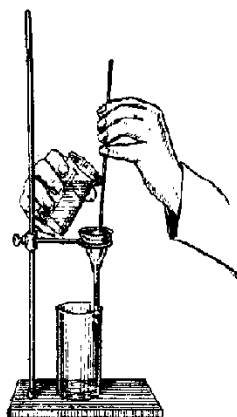


Рисунок 3. Фильтрация осадка

При промывании осадка следует исключить потери за счет растворения. При выборе промывной жидкости руководствуются следующим:

1) Промывание дистиллированной водой применимо лишь в случае практически нерастворимых осадков, не склонных к гидролизу, пептизации. Например, дистиллированной водой промывают осадок BaSO_4 .

2) Обычно осадок промывают разбавленным раствором осадителя. Введение осаждающего иона подавляет растворимость осадка. Так, осадок CaC_2O_4 , заметно растворимый в воде, промывают разбавленным раствором осадителя $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

3) Склонные к пептизации осадки промывают разбавленным раствором электролита-коагулятора. Например, аморфный осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ промывают разбавленным раствором NH_4NO_3 .

4.3. Высушивание и прокаливание осадка

В результате этой стадии осаждаемая форма переходит в весовую.

Высушивание проводят, помещая воронку с фильтром и осадком в сушильный шкаф ($t = 90\text{--}105^\circ\text{C}$).

Высушивание может быть использовано как анализ на содержание в образце влаги. Проба образца обычно высушивается в стеклянном бюксе.

Высушивают также осадки, полученные при реакциях с органическими веществами.

Для прокаливания фильтр с осадком помещают в фарфоровый или платиновый тигель. При прокаливании сгорает фильтр и удаляются летучие компоненты. Прокаливать можно на газовой горелке, поместив тигель в специальный фарфоровый треугольник или в муфельной печи (температура зависит от типа печи и составляет обычно от 800 до 1200°C).

Горячий тигель помещают остывать в эксикатор – сосуд с пришлифованной крышкой, в нижней части которого находится водоотнимающее средство (например, прокаленный CaCl_2). Эксикатор защищает осадок от влаги воздуха.

4.4. Взвешивание

После охлаждения осадок взвешивают. Взвешивание проводится на аналитических весах с точностью до четырех цифр после запятой.

Взвешивание и прокаливание тигля с осадком проводят *до постоянной массы*. Т.е. снова прокаливают, охлаждают и взвешивают до тех пор, пока различия в результатах составит не более 0,0002 г.

4.5. Вычисления в гравиметрии

Формула расчета результата гравиметрического анализа выводится из пропорции:

$$\frac{M_{\text{вес.ф.}} - M_{\text{опред. в-ва}}}{m_{\text{вес.ф.}} - m_{\text{опред. в-ва}}} = \frac{M_{\text{опредв-ва}}}{M_{\text{вес.ф.}}}$$

$$m_{\text{опред. в-ва}} = m_{\text{вес.ф.}} \cdot \frac{M_{\text{опредв-ва}}}{M_{\text{вес.ф.}}}$$

Отношение молекулярной массы определяемого вещества к молярной массе весовой формы называется **фактор пересчета или гравиметрический фактор**:

$$F = \frac{M_{\text{опредв-ва}}}{M_{\text{вес.ф.}}}$$

Таблица 5 – Примеры вычислений некоторых факторов пересчета

Определяемое вещество	Весовая форма	Фактор пересчета
Si	SiO ₂	$F = \frac{Si}{SiO_2}$
Mg	Mg ₂ P ₂ O ₇	$F = \frac{2Mg}{Mg_2P_2O_7}$
K	KClO ₄	$F = \frac{K}{KClO_4}$
K ₂ O	KClO ₄	$F = \frac{K_2O}{2KClO_4}$
Fe	Fe ₂ O ₃	$F = \frac{2Fe}{Fe_2O_3}$
Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	$F = \frac{2Fe_3O_4}{3Fe_2O_3}$

Факторы пересчета приведены в справочниках.

Для вычисления результата анализа нужно умножить соответствующий фактор пересчета на массу полученной весовой формы:

$$m_{\text{опред. в-ва}} = m_{\text{вес.ф.}} \cdot F.$$

Вопросы для самоконтроля

1) Какие условия необходимо соблюдать при осаждении кристаллических и аморфных осадков?

2) Выбор осадителя. Какое из предложенных веществ: NaCl, KCl, HCl – вы выберете для осаждения ионов серебра в виде AgCl?

3) Фильтрование и промывание осадка. Что такое декантация?

4) Объясните смысл понятия «прокаливание до постоянной массы».

5) Фактор пересчета. *Задача:* Вычислите факторы пересчета при определении: а) Ca по массе CaO, б) CaCO₃ по массе CaO, в) Ca₃(PO₄)₂ по массе CaO.

6) *Задача:* Из навески типографского сплава массой 3,2485 г при гравиметрическом определении свинца в виде сульфата получено 3,5655 г PbSO₄. Найти процентное содержание свинца в сплаве.

7) *Задача:* Из навески удобрения - суперфосфата массой 0,4533 г при гравиметрическом определении фосфора получили 0,3240 г Mg₂P₂O₇. Сколько процентов фосфора содержит суперфосфат?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Сергеева И.В.** Практикум по аналитической химии: учебное пособие/ И.В.Сергеева, Н.Н.Гусакова, т.в. Холкина, Т.Н. Сердюкова/ ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ».- Саратов: Буква, 2015.-176 с.

2. Основы аналитической химии: в 2-х кн. Т.1. Общие вопросы. Методы разделения: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 384 с.

3. Основы аналитической химии. В 2-х кн. Кн.2. Методы химического анализа: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 408 с.

Дополнительная

1. **Васильев, В. П.** Аналитическая химия. Лабораторный практикум: пособие для вузов / В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина. – М.: Дрофа, 2004. – 416 с.

2. **Отто, М.** Современные методы аналитической химии / М. Отто. – М.: Техносфера, 2006. – 416 с.

3. Практикум по аналитической химии: учебное пособие для студентов агрономических специальностей / ред. Г.Е. Рязанова. – Саратов: Изд-во СГАУ, 2003. – 163 с.

4. **Харитонов, Ю. Я.** Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2010. – 616 с.

5. **Харитонов, Ю. Я.** Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2010. – 560 с.

6. **Васильев, В. П.** Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1: Титриметрические и гравиметрический методы анализа: учебник для студентов вузов, обучающихся по химико-технологическим специальностям / В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2005. – 366 с.

Лекция 5

ТИТРИМЕТРИЯ

5.1. Основы метода

Титриметрический анализ (титриметрия) основан на измерении объема раствора вещества, вступившего в реакцию с раствором другого вещества, концентрация которого известна.

Таким образом проводится реакция между растворами двух веществ: один раствор с известной концентрацией, второй раствор является исследуемым, его концентрация определяется.

При анализе один из растворов помещают в измерительный сосуд – бюретку, а другой в коническую колбу. Раствор из бюретки по каплям прибавляют к раствору, помещенному в коническую колбу до тех пор, когда количество одного из реагирующих веществ станет эквивалентно количеству другого в соответствии с уравнением химической реакции. Процесс называется **титрование**. Определив по результатам титрования количество одного из веществ, вступившее в химическую реакцию, рассчитывают количество определяемого вещества.

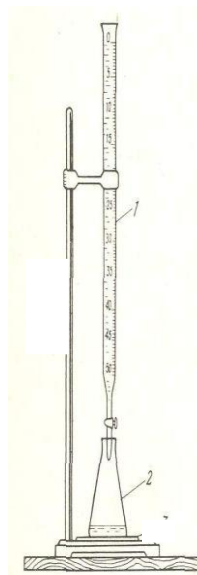


Рисунок 4. Оборудование титриметрического анализа:
1 – бюретка, 2 – коническая колба.

Раствор в бюретке, которым титруют, называется **титрант** или **рабочий раствор**. Раствор в конической колбе, который подвергается титрованию, называется **титруемый раствор**. Момент, когда количество титранта эквивалентно количеству титруемого вещества называется **точка эквивалентности**. В этот момент титрование заканчивают, т.е. титруют до точки эквивалентности. Для установления точки эквивалентности используют **индикаторы**. Это вещества, которые в момент точки эквивалентности претерпевают какое-либо видимое изменение, обычно – изменение окраски.

5.2. Классификация методов титриметрического анализа

Методы титриметрии классифицируют по типу химических реакций, лежащих в основе определения.

1. **Кисотно-основное титрование (метод нейтрализации).** В его основе лежит реакция взаимодействия кислоты с основанием (т.е. реакция нейтрализации):



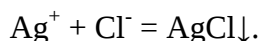
2. **Окислительно-восстановительное титрование (редоксиметрия)** основывается на окислительно-восстановительных реакциях. Здесь различают несколько методов, среди которых наиболее распространены:

а) *Перманганатометрия* – применяется реакция окисления веществ раствором перманганата калия KMnO_4 ;

б) *Йодометрия* – окислителем служит раствор йода;

в) *Дихроматометрия* – окисление раствором дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

3. **Осадительное титрование.** Основано на использовании реакций образования малорастворимых соединений. Примером может служить *аргентометрия* – вариант титриметрического анализа, основанный на реакции осаждения галогенидов серебра:



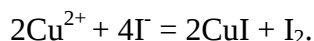
4. **Методы комплексообразования.** Наиболее распространенный вариант здесь – *комплексометрия*. Этот метод основан на реакции между органическими веществами – комплексоном и катионами металлов с образованием прочных металлоорганических комплексов.

5.3. Способы выполнения титрования

Прямое титрование – представляет собой непосредственное титрование одного раствора другим.

Обратное титрование – заключается в том, что к исследуемому раствору добавляют заведомо избыточное количество реагента, и его непрореагировавший остаток титруют подходящим рабочим раствором. Например, к раствору хлорида прибавляют избыток нитрата серебра AgNO_3 . Его не вступивший в реакции избыток титруют раствором роданида аммония: $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- = \text{AgSCN}\downarrow$.

Заместительное титрование – заключается в том, что к исследуемому раствору добавляют реагент, вступающий с ним в реакцию, и продукт взаимодействия титруют подходящим титрантом. Например, при йодометрическом определении меди (II) к анализируемому раствору добавляют йодид калия. Происходит реакция:



Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

5.4. Рабочие растворы в титриметрии

Растворы для проведения титриметрического анализа могут готовиться разными способами. По способу приготовления различают стандартные (приготовленные) растворы и стандартизированные (установленные) растворы.

Стандартные растворы готовят из точной навески вещества растворением ее в мерной колбе. Этот способ применим не к любым веществам, а лишь к тем, которые удовлетворяют требованиям:

1. Вещество должно быть химически чистым;
2. Его состав должен строго соответствовать химической формуле;
3. Вещество должно быть устойчиво при хранении.

Этим требованиям удовлетворяют: карбонат натрия Na_2CO_3 , тетраборат натрия (бура) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Стандартные растворы нередко готовят из **фиксаналов**. Это стеклянные запаянные ампулы, содержащие точно отмеренные количества вещества. Для приготовления раствора содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу.

Стандартизированные растворы готовят приблизительно нужной концентрации с последующим установлением ее точного значения путем титрования соответствующим стандартным раствором. К растворам, требующим стандартизации относятся растворы: гидроксиды натрия и калия (стандартизируются по щавелевой кислоте), серная и соляная кислоты (стандартизируются по тетраборату натрия).

5.5. Концентрации растворов, применяемые в титриметрии

1. **Молярная концентрация** C_M , моль/л – показывает число моль растворенного вещества в 1 л раствора и представляет собой отношение количества растворенного вещества к объему раствора.

$$C_M = \frac{m}{MV}$$

2. **Молярная концентрация эквивалента** C_N – показывает число моль эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора.

$$C_N = \frac{m}{M_{\text{экв}} V}$$

3. **Титр** T , г/мл – показывает число г растворенного вещества в 1 мл раствора.

$$T = \frac{m}{V}$$

5.6. Вычисления в титриметрии

В основе вычислений лежит положение: при титровании вещества реагируют в эквивалентных количествах. Основная формула при титриметрических расчетах:

$$C_{N1}V_1 = C_{N2}V_2,$$

где C_N – молярные концентрации эквивалента, V – объемы двух реагирующих веществ, отмеченных индексами 1 и 2.

Например, если на титрование 10 мл раствора NaOH израсходовано 12,4 мл 0,1 н раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, то молярная концентрация эквивалента раствора гидроксида натрия составит:

$$C_N(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = C_N(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4);$$

$$C_N(\text{NaOH}) = \frac{C_H(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V(\text{NaOH})} = \frac{0,1 \cdot 12,4}{10} = 0,12 \text{ н.}$$

Вопросы для самоконтроля

- 1) В чем заключается сущность титриметрического метода анализа?
- 2) Основные понятия титриметрии: титрант, титруемое вещество, точка эквивалентности, индикатор.
- 3) Оборудование титриметрического анализа.
- 4) Какие реакции применяются в титриметрии, как называются основанные на них титриметрические методы?
- 5) Стандартные и стандартизированные растворы, способы их приготовления.
- 6) Вычисления в титриметрии. *Задача:* Какова молярная концентрация эквивалента раствора серной кислоты, если на титрование 10 мл его расходуется 9,5 мл 0,0952 н раствора NaOH?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Сергеева И.В.** Практикум по аналитической химии: учебное пособие/ И.В.Сергеева, Н.Н.Гусакова . т.в. Холкина, Т.Н. Сердюкова/ ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ».- Саратов: Буква, 2015.-176 с.
2. Основы аналитической химии: в 2-х кн. Т.1. Общие вопросы. Методы разделения: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 384 с.
3. Основы аналитической химии. В 2-х кн. Кн.2. Методы химического анализа: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 408 с.

Дополнительная

1. **Васильев, В. П.** Аналитическая химия. Лабораторный практикум: пособие для вузов / В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина. – М.: Дрофа, 2004. – 416 с.
2. **Отто, М.** Современные методы аналитической химии / М. Отто. – М.: Техносфера, 2006. – 416 с.
3. Практикум по аналитической химии: учебное пособие для студентов агрономических специальностей / ред. Г.Е. Рязанова. – Саратов: Изд-во СГАУ, 2003. – 163 с.
4. **Харитонов, Ю. Я.** Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2010. – 616 с.
5. **Харитонов, Ю. Я.** Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2010. – 560 с.

Лекция 6

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ (МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ)

6.1. Кислоты и щелочи как рабочие растворы метода

В основе *метода нейтрализации или кислотно-основного титрования* лежит реакция взаимодействия катионов H^+ с анионами OH^- : $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ (реакция нейтрализации).

По этому методу определяют вещества щелочного характера, титруя их кислотами (*ацидиметрия*) или вещества кислотного характера, титруя их щелочами (*алкалиметрия*).

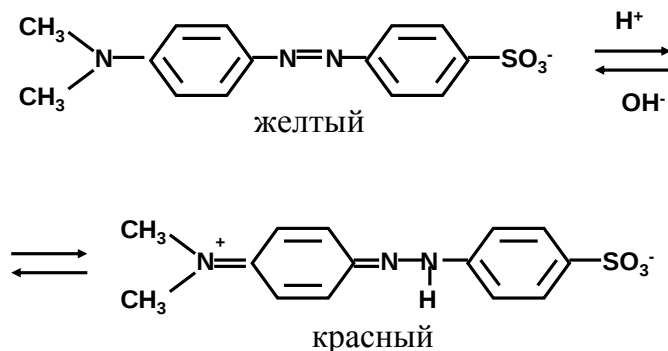
Рабочими растворами метода являются растворы сильных кислот (обычно HCl , H_2SO_4) и щелочей (NaOH , KOH). Эти вещества не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к стандартным растворам, поэтому их растворы нельзя приготовить по точной навеске. Для установления точной концентрации кислот обычно применяют тетраборат натрия (буру) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, карбонат натрия (соду) Na_2CO_3 , а для растворов щелочей – щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, янтарную кислоту.

Для приготовления рабочих растворов пользуются также фиксалями. Это позволяет сразу получить титрованный раствор. Но следует помнить, при долгом хранении фиксалялов возможно взаимодействие щелочей со стеклом ампулы. Кроме этого, при хранении растворов щелочей, они поглощают углекислый газ из воздуха. Растворы кислот, напротив, устойчивы при хранении.

6.2. Кислотно-основные индикаторы

В качестве индикаторов в методе нейтрализации применяются вещества, изменяющие окраску при смене кислотности среды. Наиболее распространенными среди них являются метиловый оранжевый и фенолфталеин.

Кислотно-основные индикаторы представляют собой органические вещества, существующие в виде таутомерных форм, находящихся в равновесии друг с другом и имеющих разную окраску. Изменение окраски индикатора происходит в результате обратимой внутримолекулярной перегруппировки – таутомерного превращения, происходящего под действием кислотности среды. Окраска кислотно-основного индикатора обусловлена таутомерной формой, преобладающей в растворе при данном значении pH. Например, для индикатора метилового оранжевого:



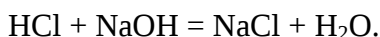
Глаз человека имеет ограниченную способность к восприятию окраски и перестает замечать присутствие одной из окрашенных форм в присутствии с другой, если ее концентрация примерно в 10 раз меньше. Поэтому окраска индикатора изменяется не при определенном значении рН, а в пределах интервала значений рН.

Интервал рН, в пределах которого индикатор меняет свою окраску, называется **интервалом перехода индикатора**. Для метилового оранжевого его значение 3,1-4,4. При рН 3,1 и меньше глаз человека видит красную окраску, при значении 4,4 и выше – желтую. Индикатор фенолфталеин имеет интервал перехода 8,0-10,0. При этом окраска меняется из бесцветной в малиновую. Метилоранжевый меняет окраску из красной в желтую в интервале рН 4,2-6,2. Бромтимоловый синий – в интервале 6,0-7,6 (желтая – синяя).

6.3. Кривая титрования

Графическая зависимость, выражающая изменение рН титруемого раствора при изменении объема прибавленного титранта, называется **кривой титрования**. Эту кривую можно рассчитать теоретически, используя формулы расчета рН или построить экспериментально, измеряя рН в ходе титрования.

Построим кривую титрования сильной кислоты раствором сильного основания. Пусть титруется 10 мл 0,1 н раствора HCl 0,1 н раствором NaOH:



От начала титрования и до точки эквивалентности рН определяется концентрацией в растворе сильной кислоты – HCl. В точке эквивалентности в растворе присутствуют соль NaCl и вода, рН раствора нейтральный. После точки эквивалентности, когда вся кислота оттитрована, рН определяется концентрацией добавленной щелочи NaOH. Результаты вычислений представлены в таблице 3 (для упрощения расчетов разбавление растворов при титровании не учитывается).

Таблица 6 – Расчет рН при титровании 0,1 н раствора HCl 0,1 н раствором NaOH

Объем добавленной щелочи, мл	Объем оставшейся кислоты, мл	Концентрация вещества, определяющего рН	$[\text{H}]^+$	рН
1	2	3	4	5
0	10	$C(\text{HCl}) = 0,1$	$[\text{H}]^+ = C(\text{HCl}) = 0,1$	1
1	9	$C(\text{HCl}) = \frac{0,1 \cdot 9}{10} = 0,09$	$[\text{H}]^+ = C(\text{HCl}) = 0,09$	1,05
2	8	$C(\text{HCl}) = \frac{0,1 \cdot 8}{10} = 0,08$	$[\text{H}]^+ = C(\text{HCl}) = 0,08$	1,1
3	7	$C(\text{HCl}) = \frac{0,1 \cdot 7}{10} = 0,07$	$[\text{H}]^+ = C(\text{HCl}) = 0,07$	1,15
4	6	$C(\text{HCl}) = \frac{0,1 \cdot 6}{10} = 0,06$	$[\text{H}]^+ = C(\text{HCl}) = 0,06$	1,2
5	5	$C(\text{HCl}) = \frac{0,1 \cdot 5}{10} = 0,05$	$[\text{H}]^+ = C(\text{HCl}) = 0,05$	1,3
6	4	$C(\text{HCl}) = \frac{0,1 \cdot 4}{10} = 0,04$	$[\text{H}]^+ = C(\text{HCl}) = 0,04$	1,4

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4	5
7	3	$C(\text{HCl}) = \frac{0,1 \cdot 3}{10} = 0,03$	$[\text{H}]^+ = C(\text{HCl}) = 0,03$	1,5
8	2	$C(\text{HCl}) = \frac{0,1 \cdot 2}{10} = 0,02$	$[\text{H}]^+ = C(\text{HCl}) = 0,02$	1,7
9	1	$C(\text{HCl}) = \frac{0,1 \cdot 1}{10} = 0,01$	$[\text{H}]^+ = C(\text{HCl}) = 0,01$	2
9,5	0,5	$C(\text{HCl}) = \frac{0,1 \cdot 0,5}{10} = 0,005$	$[\text{H}]^+ = C(\text{HCl}) = 0,005$	2,3
9,9	0,1	$C(\text{HCl}) = \frac{0,1 \cdot 0,1}{10} = 0,001$	$[\text{H}]^+ = C(\text{HCl}) = 0,001$	3
10 точка экв.	0	–	–	7
Объем добавленной щелочи, мл	Объем избытка щелочи, мл	Концентрация вещества, определяющего pH	$[\text{OH}]^-$ pOH	pH
10,1	0,1	$C(\text{NaOH}) = \frac{0,1 \cdot 0,1}{10} = 0,001$	$[\text{OH}]^- = C(\text{NaOH}) = 0,001$; pOH = 3	14–2,7 = = 11
10,5	0,5	$C(\text{NaOH}) = \frac{0,1 \cdot 0,5}{10} = 0,005$	$[\text{OH}]^- = C(\text{NaOH}) = 0,005$; pOH = 2,3	14–2,3 = = 11,7
11	1	$C(\text{NaOH}) = \frac{0,1 \cdot 1}{10} = 0,005$	$[\text{OH}]^- = C(\text{NaOH}) = 0,01$; pOH = 2	14–2 = = 12
12	2	$C(\text{NaOH}) = \frac{0,1 \cdot 2}{10} = 0,02$	$[\text{OH}]^- = C(\text{NaOH}) = 0,02$; pOH = 1,7	14–1,7 = = 12,3
13	3	$C(\text{NaOH}) = \frac{0,1 \cdot 3}{10} = 0,03$	$[\text{OH}]^- = C(\text{NaOH}) = 0,03$; pOH = 1,5	14–1,5 = = 12,5
14	4	$C(\text{NaOH}) = \frac{0,1 \cdot 4}{10} = 0,04$	$[\text{OH}]^- = C(\text{NaOH}) = 0,04$; pOH = 1,4	14–1,4 = = 12,6
15	5	$C(\text{NaOH}) = \frac{0,1 \cdot 5}{10} = 0,05$	$[\text{OH}]^- = C(\text{NaOH}) = 0,05$; pOH = 1,3	14–1,3 = = 12,7
16	6	$C(\text{NaOH}) = \frac{0,1 \cdot 6}{10} = 0,06$	$[\text{OH}]^- = C(\text{NaOH}) = 0,06$; pOH = 1,2	14–1,2 = = 12,8
17	7	$C(\text{NaOH}) = \frac{0,1 \cdot 7}{10} = 0,07$	$[\text{OH}]^- = C(\text{NaOH}) = 0,07$; pOH = 1,15	14–1,15 = = 12,85
18	8	$C(\text{NaOH}) = \frac{0,1 \cdot 8}{10} = 0,08$	$[\text{OH}]^- = C(\text{NaOH}) = 0,08$; pOH = 1,1	14–1,1 = = 12,9
19	9	$C(\text{NaOH}) = \frac{0,1 \cdot 9}{10} = 0,09$	$[\text{OH}]^- = C(\text{NaOH}) = 0,09$; pOH = 1,05	14–1,05 = = 12,95
20	10	$C(\text{NaOH}) = \frac{0,1 \cdot 10}{10} = 0,1$	$[\text{OH}]^- = C(\text{NaOH}) = 0,1$; pOH = 1	14–1 = = 13

Вид полученной кривой титрования представлен на рисунке 5.

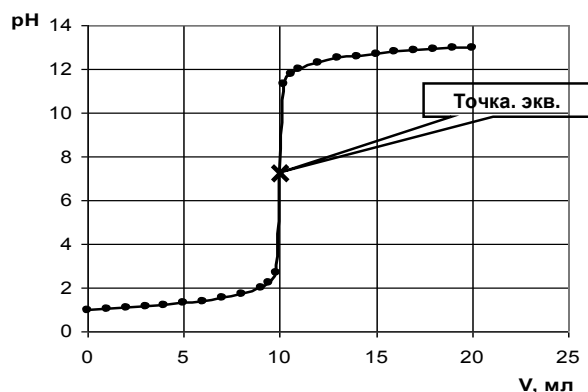


Рисунок 5. Кривая титрования 0,1 н HCl (10 мл) 0,1 н раствором NaOH

Сначала pH изменяется медленно: когда оттитрована половина содержащейся в растворе кислоты, изменение pH произошло только на 0,3 единицы по сравнению с первоначальным. Когда оттитровано 90%, изменение pH составляет лишь единицу. Заметное изменение pH наблюдается после того, как оттитровано более 99% кислоты. Такое же изменение pH наблюдается при введении 0,1% избытка щелочи. Резкое изменение pH в области точки эквивалентности называется **скачок титрования**. Точка на кривой, соответствующая объему титранта 10 мл, когда кислота полностью оттитрована щелочью – точка эквивалентности (в данном случае при pH 7).

6.4. Выбор индикатора

Построение кривой титрования позволяет решить проблему выбора индикатора. У неправильно выбранного индикатора изменение окраски может происходить до наступления точки эквивалентности или после нее. Правильно выбранный индикатор изменяет окраску в области скачка титрования.

Графический способ выбора индикатора представлен на рисунке 6. На кривую титрования наносят интервал перехода индикатора. Для данного титрования применим тот индикатор, интервал перехода которого лежит в пределах скачка титрования.

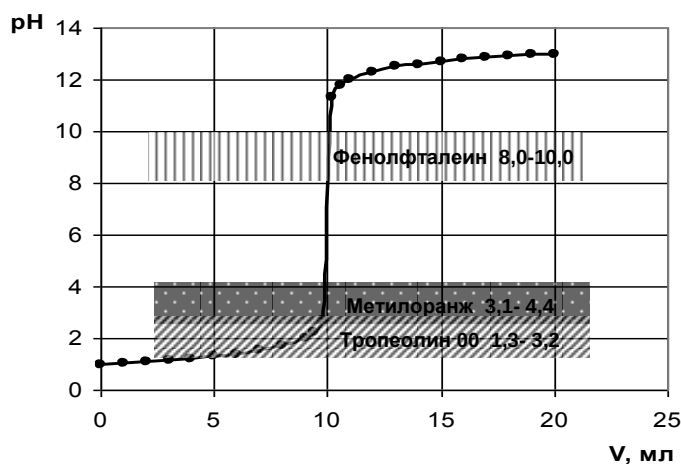


Рисунок 6. Выбор индикатора по кривой титрования

Среди индикаторов, представленных на рис. 6, для титрования можно использовать фенолфталеин и метиловый оранжевый. Это несмотря на то, что интервалы их перехода не совпадают с точкой эквивалентности при pH 7. Так при титровании с метиловым оранжевым pH 4 достигается в тот момент, когда оттитровано 9,99 мл раствора кислоты, поэтому индикаторная ошибка титрования будет незначительная. Индикатор тропеолин 00 не подходит для данного титрования, интервал его перехода находится за пределами скачка титрования.

6.5. Применение метода нейтрализации

Метод применим для определения кислот, щелочей, а также солей, имеющих кислую или щелочную реакцию среды вследствие гидролиза, например солей аммония, карбонатов. Примерами титрования по методу нейтрализации могут служить: определение временной жесткости воды, определение кислотности пищевых продуктов (молока, кефира, творога, хлеба), кислотности фруктов, кислотности и щелочности почвы.

Вопросы для самоконтроля

- 1) Сущность кислотно-основного титрования, область применения.
- 2) Рабочие растворы метода нейтрализации, их приготовлении, установление концентрации.
- 3) Кислотно-основные индикаторы, механизм смены окраски. Интервал перехода индикатора.
- 4) Кривые титрования. Выбор индикатора по кривой титрования.
- 5) *Задача:* Некоторое количество образца калийной щелочи растворили в мерной колбе емкостью 500 мл. На титрование 20 мл полученного раствора расходуется 21,8 мл 0,2078 M раствора HCl. Сколько г KOH содержал образец?
- 6) *Задача:* Сколько % HNO_3 содержит концентрированная азотная кислота, если после растворения 9,7770 г ее в мерной колбе на 1 л на титрование 25 мл 0,1040 M раствора NaOH израсходовано 25,4 мл полученного раствора HNO_3 ?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Сергеева И.В.** Практикум по аналитической химии: учебное пособие/ И.В.Сергеева, Н.Н.Гусакова . т.в. Холкина, Т.Н. Сердюкова/ ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ».- Саратов: Буква, 2015.-176 с.
2. Основы аналитической химии: в 2-х кн. Т.1. Общие вопросы. Методы разделения: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 384 с.
3. Основы аналитической химии. В 2-х кн. Кн.2. Методы химического анализа: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 408 с.

Дополнительная

1. **Васильев, В. П.** Аналитическая химия. Лабораторный практикум: пособие для вузов / В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина. – М.: Дрофа, 2004. – 416 с.
2. **Отто, М.** Современные методы аналитической химии / М. Отто. – М.: Техносфера, 2006. – 416 с.

3. Практикум по аналитической химии: учебное пособие для студентов агрономических специальностей / ред. Г.Е. Рязанова. – Саратов: Изд-во СГАУ, 2003. – 163 с.
4. **Харитонов, Ю. Я.** Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2010. – 616 с.
5. **Харитонов, Ю. Я.** Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2010. – 560 с.

Лекция 7

ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯ

7.1. Окислительные свойства перманганата калия

Перманганатометрия – метод титриметрического анализа, основанный на применении реакции окисления веществ раствором перманганата калия KMnO_4 .

Перманганат калия проявляет окислительные свойства в кислой, щелочной и нейтральной средах.

В кислой среде Mn^{+7} , входящий в состав перманганат-иона MnO_4^- , восстанавливается до Mn^{+2} . Например, если в качестве восстановителя выступает FeSO_4 , то окисление протекает по уравнению:



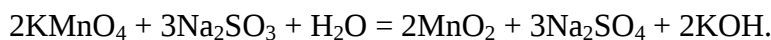
В результате реакции наблюдается обесцвечивание малиновой окраски перманганата.

При этом перманганат-ион принимает 5 электронов: $\text{Mn}^{+7} + 5e = \text{Mn}^{+2}$.

Молярная масса эквивалента KMnO_4 в этом случае равна:

$$M_{\text{экв.}}(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5} = \frac{158,03}{5} = 31,61.$$

В нейтральной среде Mn^{+7} восстанавливается до Mn^{+4} , входящего в состав бурого осадка оксида MnO_2 , например:

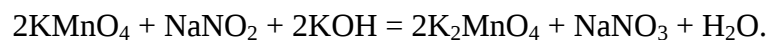


Марганец (+7) принимает 3 электрона: $\text{Mn}^{+7} + 3e = \text{Mn}^{+4}$.

Молярная масса эквивалента KMnO_4 в этом случае равна:

$$M_{\text{экв.}}(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{3} = \frac{158,03}{3} = 52,68.$$

В щелочной среде происходит восстановление перманганат-иона MnO_4^- до манганат-иона MnO_4^{2-} , окрашенного в зеленый цвет:



В реакции восстановления участвует 1 электрон: $\text{Mn}^{+7} + e = \text{Mn}^{+6}$.

Молярная масса эквивалента KMnO_4 в этом случае равна:

$$M_{\text{экв.}}(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{1} = 158,03.$$

В перманганатометрическом титровании преимущественно используется реакция окисления раствором KMnO_4 в кислой среде, которая создается раствором серной кислоты.

7.2. KMnO_4 как рабочий раствор и индикатор метода

Раствор KMnO_4 нельзя приготовить по точной навеске. После приготовления раствора в нем начинают протекать реакции окисления примесей, вследствие чего в

первое время его концентрация несколько меняется. Поэтому точную концентрацию раствора устанавливают не ранее чем через 7-10 дней после приготовления. В это время его рекомендуется выдерживать в темноте (в шкафу), т.к. свет способствует разложению KMnO_4 . По этой же причине хранят раствор перманганата в склянках из темного стекла.

Стандартизацию раствора KMnO_4 проводят по щавелевой кислоте. Реакция протекает по уравнению:



Раствор KMnO_4 всегда помещается в бюретку, т.е. он всегда является титрантом.

Особенностью перманганатометрии является то, что метод не требует применения специального индикатора. Его роль выполняет раствор KMnO_4 , который в ходе титрования меняет окраску. При титровании раствором KMnO_4 происходит обесцвечивание капель титранта. После достижения точки эквивалентности лишняя капля перманганата окрашивает раствор в бледно-розовый цвет. Это является сигналом конца титрования.

7.3. Определение восстановителей и окислителей

Являясь вариантом редоксиметрии, перманганатометрия находит применение для определения восстановителей и окислителей.

Восстановители определяют прямым титрованием раствором KMnO_4 в сернокислой среде. Так, например, проводится определение железа (II), оксалатов, нитритов, пероксида водорода.

Окислители определяют методом обратного титрования. В этом случае к раствору окислителя прибавляют избыточное количество раствора восстановителя, вступающего с ним в реакцию. Оставшийся после реакции избыток восстановителя титруют раствором перманганата. Например, при анализе минерала пиролюзита (содержит MnO_2) пробу растворяют в сернокислом растворе щавелевой кислоты, избыток которой оттитровывают перманганатом калия. Аналогично анализируют диоксид свинца, сурик и другие окислители.

Вопросы для самоконтроля

- 1) Перманганатометрия, сущность метода, применение.
- 2) Как вычисляется молярная масса эквивалента для веществ-участников окислительно-восстановительных реакций? Определите молярные массы эквивалента окислителя и восстановителя в реакции: $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
- 3) Условия приготовления рабочего раствора KMnO_4 .
- 4) Стандартизация рабочего раствора KMnO_4 .
- 5) Почему перманганатометрию относят к безиндикаторным методам титриметрического анализа?
- 6) *Задача:* Определите нормальность и титр раствора KMnO_4 , если на титрование 10 мл 0,02н раствора щавелевой кислоты израсходовалось 13,2 мл раствора перманганата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Сергеева И.В.** Практикум по аналитической химии: учебное пособие/ И.В.Сергеева, Н.Н.Гусакова . т.в. Холкина, Т.Н. Сердюкова/ ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ».- Саратов: Буква, 2015.-176 с.
2. Основы аналитической химии: в 2-х кн. Т.1. Общие вопросы. Методы разделения: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 384 с.
3. Основы аналитической химии. В 2-х кн. Кн.2. Методы химического анализа: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 408 с.

Дополнительная

1. **Васильев, В. П.** Аналитическая химия. Лабораторный практикум: пособие для вузов / В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина. – М.: Дрофа, 2004. – 416 с.
2. **Отто, М.** Современные методы аналитической химии / М. Отто. – М.: Техносфера, 2006. – 416 с.
3. Практикум по аналитической химии: учебное пособие для студентов агрономических специальностей / ред. Г.Е. Рязанова. – Саратов: Изд-во СГАУ, 2003. – 163 с.
4. **Харитонов, Ю. Я.** Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2010. – 616 с.
5. **Харитонов, Ю. Я.** Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2010. – 560 с.

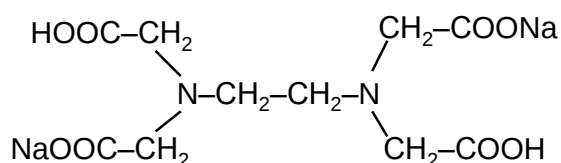
Лекция 8

КОМПЛЕКСОНОМЕРИЯ

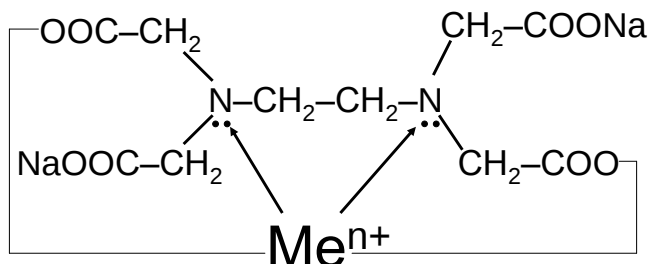
8.1. Понятие о комплексонах

Комплексонометрия – метод титриметрического анализа, в основе которого лежит реакция образования внутрикомплексных соединений с органическими веществами, называемыми комплексонами.

Среди этих веществ в титровании наибольшее распространение получил так называемый комплексон III – двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (кратко ЭДТА), известный также под торговым названием трилон Б. Формула этого соединения:



ЭДТА образует прочные растворимые внутрикомплексные соединения со многими катионами металлов. При этом металл замещает атомы водорода карбоксильных групп, а также связывается с атомами азота посредством координационной связи:



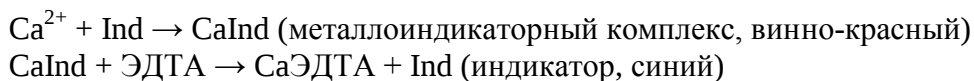
Раствор ЭДТА всегда является титрантом, т.е. помещается в бюретку.

На протекание реакции существенно влияет кислотность среды. Так, при определении катионов Mg^{2+} , Ca^{2+} титрование проводится в щелочной среде, которая создается аммиачным буферным раствором (смесь NH_4OH + NH_4Cl). Катионы Fe^{3+} титруются в кислом растворе.

8.2. Индикаторы в комплексонометрии

Комплексонометрическое титрование проводится в присутствие специальных индикаторов – органических красителей. Их называют металлоиндикаторами, т.к. они образуют интенсивно окрашенные комплексные соединения с металлами. Наиболее распространенные из них: эриохром черный Т и мурексид.

При добавлении индикатора эриохрома черного Т к анализируемому раствору, например раствору соли кальция в щелочной среде, образуется металлоиндикаторный комплекс винно-красного цвета. При титровании раствором ЭДТА металлоиндикаторный комплекс разрушается и образуется более прочный комплекс металла с комплексоном. Индикатор, выделяясь в свободном виде, сообщает раствору синюю окраску. Схематично эти процессы можно изобразить:



Индикатор мурексид также образует окрашенные комплексы с металлами. Так с катионами Ca^{2+} образуется соединение красного цвета, с катионами Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} - желтого. Окраска индикатора в точке эквивалентности фиолетовая (щелочная среда).

8.3. Рабочий раствор комплексонометрии

Рабочий раствор ЭДТА готовят растворением $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в воде. Точную концентрацию раствора устанавливают по раствору сульфата магния из фиксанала или хлорида цинка, полученного растворением точной навески металлического цинка в соляной кислоте. Часто растворы ЭДТА готовят из фиксанала. Растворы устойчивы при хранении.

8.4. Применение комплексонометрии

Поскольку комплексоны образуют координационные соединения почти со всеми катионами, комплексонометрия применима для определения большого числа катионов металлов. Классическим примером комплексонометрического анализа служит нахождение общей жесткости воды (сумма Ca^{2+} и Mg^{2+}) с индикатором эриохромом черным Т. Кальций и магний определяют в почве, минеральных водах, молоке, при анализе минералов (известняк, доломит, магнезит). При раздельном определении этих элементов кальций титруется в щелочной среде с мурексидом, а содержание магния рассчитывают по разности. Кроме этого прямым титрование раствором ЭДТА определяют Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} и др.

Вопросы для самоконтроля

- 1) Какие вещества называются комплексонами? В чем сущность реакции взаимодействия комплексона III с катионами металлов?
- 2) Что такое металлоиндикаторы? Принцип их работы при комплексонометрическом титровании.
- 3) Применение комплексонометрии для определения общей жесткости воды.
- 4) *Задача:* рассчитайте жесткость воды, если на титрование 100 мл её в присутствии эриохрома черного Т затрачено 9,5 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л.
- 5) *Задача:* На титрование 100 мл воды в присутствии индикатора эриохрома черного Т израсходовано 12,1 мл раствора ЭДТА, молярная концентрация эквивалента которого равна 0,01 моль/л. Вычислите массу кальция в 1 л воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Сергеева И.В.** Практикум по аналитической химии: учебное пособие/ И.В.Сергеева, Н.Н.Гусакова . т.в. Холкина, Т.Н. Сердюкова/ ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ».- Саратов: Буква, 2015.-176 с.
2. Основы аналитической химии: в 2-х кн. Т.1. Общие вопросы. Методы разделения: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 384 с.
3. Основы аналитической химии. В 2-х кн. Кн.2. Методы химического анализа: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 408 с.

Дополнительная

1. **Васильев, В. П.** Аналитическая химия. Лабораторный практикум: пособие для вузов / В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина. – М.: Дрофа, 2004. – 416 с.
2. **Отто, М.** Современные методы аналитической химии / М. Отто. – М.: Техносфера, 2006. – 416 с.
3. Практикум по аналитической химии: учебное пособие для студентов агрономических специальностей / ред. Г.Е. Рязанова. – Саратов: Изд-во СГАУ, 2003. – 163 с.
4. **Харитонов, Ю. Я.** Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2010. – 616 с.
5. **Харитонов, Ю. Я.** Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2010. – 560 с.

Лекция 9

ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В АНАЛИЗЕ ОБЪЕКТОВ ПРИРОДЫ И СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА

9.1. Применение гравиметрии

Гравиметрия находит широкое применение в анализе руд, горных пород и минералов. Например, при определении фосфора в природных фосфатах (фосфоритах, апатитах) фосфаты осаждают магниальной смесью в виде магний-аммоний фосфата MgNH_4PO_4 в присутствии лимоннокислого аммония, препятствующего осаждению Al , Fe , Ni и Ca . При последующем прокаливании образуется пирофосфат магния $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Эти же реакции используются при гравиметрическом определении фосфора в фосфорных удобрениях. Гравиметрически определяют кальций и магний при анализе известняка, доломита. При этом кальций осаждают первым в виде оксалата CaC_2O_4 (при прокаливании переходит в CaO), затем магний в виде MgNH_4PO_4 , т.к. и кальций и магний образуют нерастворимые фосфаты.

Метод отгонки применяют для определения влаги в различных образцах. Так в агрохимических исследованиях проводят определение гигроскопической влаги в почве, для чего навески почвы высушивают в открытых бюксах в сушильном шкафу. По уменьшению массы за счет испарившейся влаги рассчитывают гигроскопическую влажность в процентах от массы сухой почвы. В пищевой промышленности применительно к продуктам питания этот показатель называется «массовая доля влаги» и служит одним из показателей их качества.

9.2. Применение кислотно-основного титрования

Кислотно-основное титрование применяется для определения кислотности и щелочности самых разных объектов: воды, почвы, продукции сельского хозяйства.

Титруемая кислотность пищевых продуктов является важным показателем их качества. Кислотность молока и кисломолочных продуктов определяется титрованием пробы продукта раствором гидроксида натрия в присутствии индикатора фенолфталеина до появления розовой окраски. Кислотность выражают в градусах Тернера ($^{\circ}\text{T}$). Один градус Тернера ($^{\circ}\text{T}$) соответствует объему (мл) 0,1 н раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование 100 мл исследуемого продукта. Норма для кислотности молока составляет 17-18 $^{\circ}\text{T}$, для кефира 85-120 $^{\circ}\text{T}$.

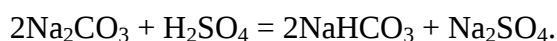
Подобный метод применяется и для определения кислотности хлебобулочных и мучных кондитерских изделий. Под градусом кислотности понимают объем 0,1 н раствора гидроксида натрия, необходимый для нейтрализации кислот, содержащихся в 100 г изделия. Измельченный образец смешивают с дистиллированной водой, растирают до однородного состояния, выдерживают определенное время, периодически встряхивая, затем фильтруют через марлю и полученный фильтрат подвергают титриметрическому анализу.

Кислотность фруктовых соков также определяется методом титрованием всех содержащихся в пробе фруктовых кислот 0,1 н раствором гидроксида натрия с применением индикатора фенолфталеина. Кислотность выражают в процентах с пересчетом на ту кислоту, которая преобладает в исследуемом продукте. Для соков из семечковых и косточковых плодов пересчет ведут на яблочную кислоту, для ягодных

соков – на лимонную, для винограда – на винную. Метод применим для светлоокрашенных соков. Для титрования красных соков используют лакмусовую бумагу. По ходу титрования на нее наносят капли жидкости стеклянной палочкой. Титрование заканчивают, когда лакмусовая бумажка от нанесенной капли перестанет краснеть. Тот же метод используется для определения кислотности плодов. Различие лишь в пробоподготовке, которая требует измельчение образца, смешивание с дистиллированной водой, выдерживание при нагревании на водяной бане и отфильтровывание жидкой фазы, аликвота которой и подвергается титрованию.

В агрохимических исследованиях метод кислотно-основного титрования используется, например, для определения гидролитической кислотности почвы. Это форма потенциальной кислотности, которая проявляется при обработке почвы раствором гидролитически щелочной соли – ацетата натрия. Метод основан на том, что при взаимодействии раствора CH_3COONa с почвой образуется уксусная кислота (в результате реакции: $\text{ППК-H}^+ + \text{CH}_3\text{COONa} = \text{ППК-Na}^+ + \text{CH}_3\text{COOH}$), которая оттитровывается щелочью. При проведении анализа почву смешивают с 1 н раствором CH_3COONa , выдерживают для протекания обменной реакции, отфильтровывают жидкую фазу и титруют аликвоту фильтрата 0,1 н раствором NaOH в присутствии фенолфталеина. По результатам титрования рассчитывают гидролитическую кислотность в мг-экв/100 г почвы.

Другим примером применения кислотно-основного титрования в анализе почв является определение щелочности почвы (общей, карбонатной и бикарбонатной). Метод заключается в последовательном титровании водной вытяжки из почвы 0,02 н раствором серной кислоты сначала до pH 8,3 (индикатор фенолфталеин), а затем до pH 4,4 (индикатор – метиловый оранжевый). Карбонатная щелочность вызвана наличием в почве карбоната натрия и обнаруживается в водных вытяжках солончаков и солонцов, имеющих содовое засоление. Бикарбонатная щелочность обусловлена содержанием гидрокарбонатов. Титрование в присутствии фенолфталеина проводят до исчезновения розовой окраски. Это соответствует моменту, когда карбонат переходит в гидрокарбонат, т.е. оттитровывается наполовину:



Поэтому при вычислении объем затраченной на титрование кислоты нужно умножить на 2. Содержания ионов CO_3^{2-} выражают в мг-экв/100 г почвы.

Дальнейшее титрование проводят, прибавив индикатор метиловый оранжевый, до смены окраски из желтой в розовую. При этом происходит нейтрализация гидрокарбонат-ионов:



Объем кислоты, затраченный на титрование гидрокарбонатов, определяют по разности титрований с метиловым оранжевым и фенолфталеином. Эту величину используют при расчете содержания HCO_3^- в анализируемой почве (бикарбонатная щелочность, мг-экв/100 г почвы).

Общую щелочность рассчитывают, используя суммарный объем серной кислоты, затраченный на оба титрования.

9.3. Применение комплексонометрии

Метод комплексонометрического титрования наиболее известен как метод определения общей жесткости воды (сумма Ca^{2+} и Mg^{2+} , мг-экв/л). По этому методу пробу воды титруют раствором ЭДТА в щелочной среде, создаваемой аммиачным буферным раствором, с индикатором эриохромом черным Т до перехода окраски из винно-красной в синюю. Обнаружение кальция проводят в сильнощелочной среде, создаваемой раствором NaOH, в присутствии индикатора мурексида, меняющего окраску из красного в фиолетовую. Содержание магния рассчитывают по результатам разности объемов ЭДТА, затраченного на титрование суммы кальция и магния (с индикатором эриохромом черным Т) и титрования кальция (с индикатором мурексидом).

Обнаружение этих элементов как в сумме, так и отдельно, проводят также в почвенной водной вытяжке. При анализе минералов (известняка, доломита, магнезита) комплексонометрическое определение кальция и магния выполняют после отделения кремниевой кислоты и полуторных оксидов.

Вопросы для самоконтроля

- 1) Какое применение находит гравиметрия в анализе горных пород и минералов, почвы, удобрений?
- 2) Приведите примеры титриметрических определений, основанных на реакции нейтрализации.
- 3) Каково основное применение комплексонометрического титрования?
- 4) Предложите метод определения: а) титруемой кислотности пива; б) карбонатной жесткости воды; в) P_2O_5 в суперфосфате; г) MgCO_3 в доломите; д) сульфатов в водной почвенной вытяжке; е) кислотности муки; ж) серы в каменном угле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Сергеева И.В.** Практикум по аналитической химии: учебное пособие/ И.В.Сергеева, Н.Н.Гусакова, т.в. Холкина, Т.Н. Сердюкова/ ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ».- Саратов: Буква, 2015.-176 с.
2. Основы аналитической химии: в 2-х кн. Т.1. Общие вопросы. Методы разделения: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 384 с.
3. Основы аналитической химии. В 2-х кн. Кн.2. Методы химического анализа: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 408 с.

Дополнительная

1. **Васильев, В. П.** Аналитическая химия. Лабораторный практикум: пособие для вузов / В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина. – М.: Дрофа, 2004. – 416 с.
2. **Отто, М.** Современные методы аналитической химии / М. Отто. – М.: Техносфера, 2006. – 416 с.
3. Практикум по аналитической химии: учебное пособие для студентов агрономических специальностей / ред. Г.Е. Рязанова. – Саратов: Изд-во СГАУ, 2003. – 163 с.
4. **Харитонов, Ю. Я.** Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2010. – 616 с.

5. **Харитонов, Ю. Я.** Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2010. – 560 с.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Сергеева И.В.** Практикум по аналитической химии: учебное пособие/ И.В.Сергеева, Н.Н.Гусакова . т.в. Холкина, Т.Н. Сердюкова/ ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ».- Саратов: Буква, 2015.-176 с.
2. **Васильев, В. П.** Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1: Титриметрические и гравиметрический методы анализа: учебник для студентов вузов, обучающихся по химико-технологическим специальностям / В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2005. – 366 с.
3. **Золотов, Ю. А.** История и методология аналитической химии / Ю.А. Золотов, В.И. Вершинин. – М.: Издательский центр «Академия», 2007. – 464 с.
4. **Лурье, Ю. Ю.** Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье – М.: Химия, 1989. – 448 с.
5. Основы аналитической химии: в 2-х кн. Т.1. Общие вопросы. Методы разделения: учебник / ред.: **Ю.А. Золотов.** – М.: Академия, 2010. – 384 с.
6. Основы аналитической химии. В 2-х кн. Кн.2. Методы химического анализа: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 408 с.
7. **Отто, М.** Современные методы аналитической химии / М. Отто. – М.: Техносфера, 2006. – 416 с.
8. **Цитович, И. К.** Курс аналитической химии: учебник / И.К. Цитович. – СПб.: Лань, 2004. – 495 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Лекция 1. Введение в аналитическую химию	4
1.1. Основные понятия аналитической химии.....	4
1.2. Этапы анализа	5
1.2.1. Пробоотбор.....	5
1.2.2. Пробоподготовка	6
1.2.3. Измерение	7
1.2.4. Обработка результатов	7
1.3. Обеспечение качества анализа	7
Вопросы для самоконтроля.....	9
Список литературы.....	9
Лекция 2. Качественный анализ	10
2.1. Аналитические реакции	10
2.2. Классификация аналитических реакций по способу их выполнения	10
2.3. Характеристики аналитической реакции.....	11
2.4. Дробный и систематический анализ.....	12
2.5. Классификация ионов в качественном анализе.....	12
Вопросы для самоконтроля.....	13
Список литературы.....	13
Лекция 3. Гравиметрия	14
3.1. Основы метода.....	14
3.2. Произведение растворимости.....	15
3.3. Метод отгонки.....	15
3.4. Применение гравиметрии.....	16
Вопросы для самоконтроля.....	16
Список литературы.....	16
Лекция 4. Этапы гравиметрического анализа	18
4.1. Осаждение.....	18
4.2. Фильтрование и промывание осадка.....	19
4.3. Высушивание и прокаливание осадка.....	20
4.4. Взвешивание.....	20
4.5. Вычисления в гравиметрии.....	21
Вопросы для самоконтроля.....	21
Список литературы.....	22
Лекция 5. Титриметрия	23
5.1. Основы метода	23
5.2. Классификация методов титриметрического анализа	24
5.3. Способы выполнения титрования.....	24
5.4. Рабочие растворы в титриметрии.....	24
5.5. Концентрации растворов, применяемые в титриметрии.....	25
5.6. Вычисления в титриметрии.....	25
Вопросы для самоконтроля.....	26
Список литературы.....	26
Лекция 6. Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации)	27
6.1. Кислоты и щелочи как рабочие растворы метода.....	27
6.2. Кислотно-основные индикаторы.....	27

6.3. Кривые титрования.....	28
6.4. Выбор индикатора.....	30
6.5. Применение метода нейтрализации.....	31
Вопросы для самоконтроля.....	31
Список литературы.....	31
Лекция 7. Перманганатометрия.....	32
7.1. Окислительные свойства перманганата калия	32
7.2. KMnO_4 как рабочий раствор и индикатор метода.....	32
7.3. Определение восстановителей и окислителей.....	33
Вопросы для самоконтроля.....	33
Список литературы.....	33
Лекция 8. Комплексонометрия.....	35
8.1. Понятие о комплексонах.....	35
8.2. Индикаторы в комплексонометрии.....	35
8.3. Рабочий раствор комплексонометрии.....	36
8.4. Применение комплексонометрии.....	36
Вопросы для самоконтроля.....	36
Список литературы.....	36
Лекция 9. Применение химических методов в анализе объектов природы и сельского хозяйства	40
9.1. Применение гравиметрии.....	40
9.2. Применение кислотно-основного титрования.....	40
9.3. Применение комплексонометрии.....	42
Вопросы для самоконтроля.....	42
Список литературы.....	42
Библиографический список.....	44
Содержание.....	45