

Министерство образования и науки Российской Федерации

ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»

Г. Н. Шрайбман,

О. Н. Булгакова,

Н.В. Иванова

ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Часть 2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Методические указания к выполнению

лабораторных работ

Кемерово 2008

УКАЗАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ РАБОТ

Отчет по лабораторной работе должен содержать:

- 1) дату, название работы;
- 2) краткое описание метода, приема и способа титрования;
- 3) сущность методики с обязательным приведением всех уравнений реакций и указанием условий анализа;
- 4) цифровой материал для расчетов (привести используемые объемы мерных колб, пипеток; навески веществ, необходимые значения молярных масс или молярных масс эквивалентов; полученные экспериментальные данные параллельных измерений объемов титранта);
- 5) расчетные формулы и результаты расчетов согласно заданию лабораторной работы;
- 6) результаты расчетов абсолютной и относительной погрешностей – при анализе контрольных образцов;
- 7) оценку воспроизводимости (сходимости) результата выборочной совокупности и границ доверительного интервала;

1.2. Метод кислотно-основного титрования (нейтрализации)

Метод кислотно-основного титрования основан на реакции нейтрализации. Он позволяет определять содержание кислот или оснований в растворе, причем роль таких кислот и оснований могут играть гидролизующиеся соли и амфолиты (см. табл. 1). Основными рабочими растворами, применяемыми в методе нейтрализации, являются растворы сильных кислот (соляной, серной и др.) и щелочей. В качестве индикаторов наиболее часто используются (в скобках указан интервал рН перехода окраски индикатора): метилоранж (3,1-4,4), бромкрезоловый зеленый (3,9-5,4), метиловый красный (4,4-6,2), бромтимоловый синий (6,0-7,6), тимоловый синий (тимолфенолфталеин) (8,0-9,6), фенолфталеин (8,2-9,8). Метод **ацидиметрии** - метод титрования растворами сильных кислот. В методе **алкалиметрии** используют рабочие растворы щелочей.

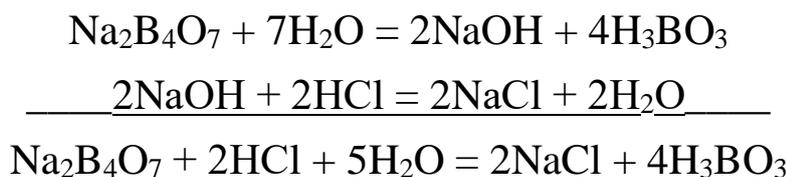
Лабораторная работа №1 *Определение NaOH в контрольной задаче методом ацидиметрии.*

Приготовление ~0,1 М рабочего раствора HCl. Разбавленный раствор HCl (*вторичный стандартный раствор или рабочий раствор с установленным титром*) готовят из концентрированного раствора с плотностью $\rho \sim 1,18$ г/см³ или 1,18 г/мл (массовая доля $\omega = 36,2$ %) путем его разбавления до заданного объема $V_{мк}$. Необходимый объем концентрированного раствора $V(HCl)$ рассчитывается по формуле:

$$V(HCl) = \frac{c(HCl) \cdot V_{мк} \cdot M(HCl) \cdot 100}{1000 \cdot \rho \cdot \omega}, \text{ мл}$$

Рассчитанное количество HCl отмеряют мерным цилиндром и переносят в мерную колбу объемом $V_{мк}$, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Стандартизация рабочего раствора HCl по раствору буры. При растворении в воде тетраборат натрия дает щелочную реакцию среды вследствие гидролиза. Образующуюся щелочь оттитровывают раствором HCl.



Для выполнения определения бюретку заполняют рабочим раствором HCl, пипеткой отбирают аликвоту приготовленного раствора буры ($V_n = 15,00$ мл или другой) и переносят в коническую колбу для титрования, добавляют туда же 1-2 капли индикатора метилоранжа и титруют до перехода желтой окраски в оранжевую. Расход кислоты отмечают по бюретке с точностью до 0,01 мл. Титрование повторяют не менее трех раз, и, если расхождение объема HCl не превышает 0,1 мл (~ двух капель), вычисляют $\bar{V}(HCl)$ и рассчитывают молярную концентрацию раствора HCl по формуле из закона эквивалентов:

$$C(HCl) = \frac{C(1/2Na_2B_4O_7) \cdot V_n}{\bar{V}(HCl)}, \text{ моль/л.}$$

При титровании с метиловым оранжевым удобно пользоваться свидетелем, т.е. раствором, который имеет окраску, до которой следует титровать исследуемый раствор. Для приготовления свиде-

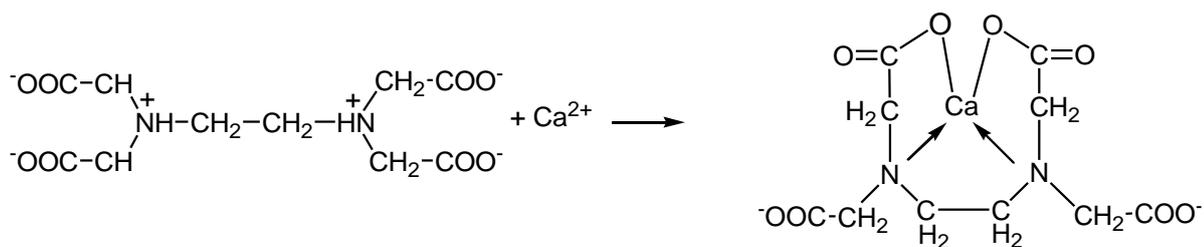
теля в коническую колбу для титрования вносят мерным цилиндром 40 мл дистиллированной воды, 1-2 капли индикатора метилового оранжевого и 1-2 капли титранта (HCl) – до появления оранжевой окраски.

Ход анализа. Полученный для анализа контрольный раствор щелочи разбавляют дистиллированной водой до метки в мерной колбе на 100,0 мл и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 15,00 мл в коническую колбу для титрования и титруют приготовленным рабочим раствором HCl в присутствии 1-2 капель индикатора метилоранжа (или фенолфталеина). Титрование повторяют не менее трех раз и вычисляют $\bar{V}(\text{HCl})$. Содержание щелочи в контрольной задаче рассчитывают по формуле:

$$m(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot \bar{V}(\text{HCl}) \cdot M(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{МК}}}{1000 \cdot V_n}, \text{ г.}$$

1.3. Метод комплексонометрического титрования

Комплексонометрический метод определения основан на способности ионов металлов Me^{2+} - Me^{4+} образовывать устойчивые комплексные соединения (хелаты) с ЭДТА (этилендиаминтетрауксусная кислота) или ее динатриевой солью (комплексон III, трилон Б). Этот кристаллогидрат – условно $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – хорошо растворим в воде. В таких реакциях ЭДТА проявляет себя как шестиденатный лиганд и образует бесцветные октаэдрические комплексы состава $\text{MeY}^{(n-4)+}$, т. е. реагирует с ионами металлов в молярном соотношении 1:1. Например, в случае Ca^{2+} образуется комплекс CaY^{2-} :



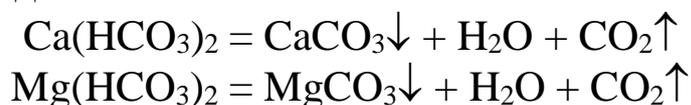
Индикаторами в комплексонометрии служат красители: кислотный хром темно-синий, хромоген черный специальный ЕТ-00, (эриохром черный Т), мурексид и др. Они обладают свойствами *металлохромных индикаторов* – способных изменять окраску при комплексообразовании с ионами металлов (типа MeInd). При правильно выбранном значении рН буферного раствора, в присутствии которого проводят титрование, комплекс MeInd должен иметь окраску, резко отличающуюся от окраски свободного индикатора, а его прочность должна быть значительно меньше прочности комплекса $MeY^{(n-4)+}$. В частности, эриохром черный Т имеет синюю окраску (при рН от 7 до 10), а с катионами металлов образует комплексы винно-красного цвета, поэтому в точке эквивалентности вследствие перехода ионов металла из комплекса с индикатором в комплекс с ЭДТА появляется синяя окраска свободного индикатора.

На полноту протекания реакции комплексообразования ЭДТА с ионами металлов, помимо побочной реакции протонирования лиганда Y^{4-} , которой управляют с помощью буферных растворов, оказывают влияние побочные реакции комплексообразования титруемого иона металла с другими лигандами в растворе, что следует учитывать при выборе условий титрования.

Лабораторная работа №2

Определение общей жесткости природной воды.

Природная вода содержит различные количества растворенных солей и газов. Свойство природной воды, зависящее от наличия в ней преимущественно солей кальция и магния, называется жесткостью. *Суммарное содержание этих солей в воде называют общей жесткостью.* Общая жесткость подразделяется на карбонатную, обусловленную концентрацией гидрокарбонатов (и карбонатов при рН >8,3) кальция и магния, и некарбонатную - концентрацией в воде кальциевых и магниевых солей сильных кислот. Карбонатная жесткость составляет до 70-80 % от общей жесткости. При кипячении воды гидрокарбонаты переходят в карбонаты, выпадающие в осадок.

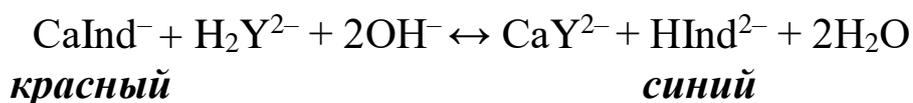
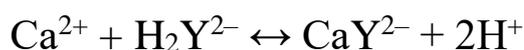
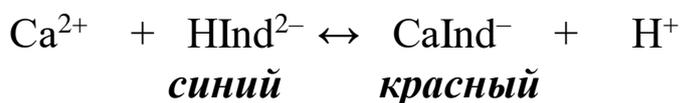


Поэтому карбонатную жесткость отождествляют с временной или устранимой. Остающаяся после кипячения жесткость - постоянная. Жесткость воды измеряется в миллимолях эквивалентов Ca и Mg в 1 литре (ммоль/л), и изменяется в широких пределах: мягкая вода - <4, средней жесткости - 4-8, жесткая - 8-12, очень жесткая - выше 12.

Жесткость относится к обобщенным показателям качества природной и питьевой воды. Согласно санитарным нормам, она не должна превышать 7,0 ммоль/л. Вода для паровых котлов должна быть более мягкой, остаточная жесткость её после умягчения $\leq 0,3$ ммоль/л. Это необходимо для предотвращения образования накипи в паровых котлах, отопительных приборах и предотвращения перегрева металлических поверхностей. Использование жесткой воды затрудняет стирку, ухудшает качество тканей вследствие осаждения солей высших жирных кислот. В жесткой воде плохо развариваются мясо и овощи, поскольку соли кальция образуют с белками нерастворимые соединения. Магниева жесткость придает воде горечь и оказывает послабляющее действие на кишечник. Поэтому одной из стадий водоподготовки является умягчение воды с использованием химических реагентов (Na_2CO_3 , Na_3PO_4 и др.) и ионообменных смол.

Для определения временной жесткости часто используют результаты кислотно-основного титрования при определении карбонатной щелочности с индикатором метиловым оранжевым до $\text{pH} \sim 4$. Общую жесткость определяют комплексометрическим титрованием с индикатором типа эриохромчерный T при $\text{pH} 9,3-9,5$ в присутствии аммиачного буферного раствора.

При определении Ca^{2+} и Mg^{2+} в воде последовательность протекающих реакций можно представить на примере Ca^{2+} следующими уравнениями:



Стандартизация рабочего раствора трилона Б по стандартному раствору сульфата магния.

Ход анализа. Отбирают пипеткой 15,00 мл (V_n) стандартного 0,05000 М раствора соли $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, в колбу для титрования, разбавляют дистиллированной водой примерно до 50 мл. Затем добавляют 5 мл аммиачной буферной смеси, щепотку сухого, смешанного с NaCl индикатора эриохром черный Т до хорошо заметной, но не очень темной винно-красной окраски, и титруют из бюретки рабочим раствором трилона Б (~0,05 М) до перехода окраски раствора в синюю (без красноватого оттенка). Определение повторяют не менее трех раз и рассчитывают концентрацию трилона Б:

$$c(Na_2H_2Y) = \frac{c(MgSO_4) \cdot V_n(MgSO_4)}{\bar{V}(Na_2H_2Y)}, \quad \text{моль/л.}$$

Определение общей жесткости природной воды

Предлагаемая методика применима при отсутствии в воде заметных количеств ионов Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} . Их мешающее влияние устраняют с помощью реагентов.

Ход анализа. Отбирают пипеткой 50,00 мл (V) пробы водопроводной (или другой анализируемой воды) воды в колбу для титрования, добавляют 5 мл аммиачного буферного раствора, щепотку индикатора до винно-красной окраски и титруют стандартизованным рабочим раствором комплексона III (трилона Б) до перехода красной окраски раствора в синюю. В конце титрования добавляют рабочий раствор по каплям и тщательно перемешивая. Титрование повторяют 2–3 раза и из сходящихся результатов вычисляют средний объем \bar{V} . Общую жесткость воды (ммоль эквивалентов Ca^{2+} и Mg^{2+}) вычисляют по формуле:

$$Ж = \frac{c(Na_2H_2Y) \cdot 2 \cdot \bar{V}(Na_2H_2Y) \cdot 1000}{V}.$$

1.4. Методы окислительно-восстановительного титрования (редоксиметрии)

1.4.1. Перманганатометрия

Перманганатометрия - это метод титрования рабочим раствором KMnO_4 . Чаще всего реакцию титрования проводят в сильнокислой среде, создаваемой H_2SO_4 :



Для пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ $E^0 = 1,51$ В, что позволяет определять многие восстановители прямым титрованием.

Перманганатометрическое определение окислителей проводят, используя приемы: а) обратного титрования, применяя в качестве второго рабочего раствора либо сульфат железа(II), либо щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; б) прямое титрование восстановленной формы анализируемого компонента.

Метод перманганатометрии можно использовать и для определения веществ, не проявляющих окислительно-восстановительных свойств, в частности, ионов Ca^{2+} , реагирующих с $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (при анализе на содержание Ca почвы, минералов, биологических материалов и др.). В этих случаях применяют обратное или заместительное титрование.

Для фиксирования Т.Э. в методе используют свойство KMnO_4 окрашивать раствор в розовый цвет от одной избыточной капли (титрование без индикатора).

Лабораторная работа №3

Определение Fe^{2+} в контрольном растворе соли Мора

Стандартизация рабочего раствора KMnO_4 по щавелевой кислоте (установление концентрации рабочего раствора KMnO_4). Рабочий раствор KMnO_4 готовится в лаборатории заранее путем растворения рассчитанной навески KMnO_4 в определенном объеме свежей дистиллированной воды (~3,2 г на 1 литр для 0,1 н. раствора). Полученный раствор переливают в емкость из темного стекла и выдерживают 7-10 дней, после чего фильтруют через стеклянный фильтр с пористой пластинкой и хранят в сосуде из темного стекла, закрытом стеклянной пробкой. При хранении раствора

его концентрация изменяется под влиянием имеющихся в воде восстановителей, аммиака, органических веществ, попадающих с пылью и др. Поэтому концентрацию рабочего раствора KMnO_4 устанавливают и периодически проверяют по стандартному раствору щавелевой кислоты. При титровании протекает реакция:



Ход работы. Бюретку ополаскивают рабочим раствором перманганата и заполняют им непосредственно перед титрованием. После окончания титрования раствор сливается в емкость с KMnO_4 , а бюретка и резиновая трубка с бусинкой тщательно промываются водой для предотвращения реакции разложения, протекающей на свету:



Пипеткой отбирают аликвоту V_n приготовленного раствора щавелевой кислоты (15,00 мл), переносят в колбу для титрования, добавляют 15 мл 1 М H_2SO_4 , нагревают раствор до 70–80 °С для ускорения реакции и титруют, добавляя при непрерывном перемешивании раствор KMnO_4 из бюретки до появления не исчезающей в течение 30 секунд бледно-розовой окраски. Вначале реакция протекает медленно, но накапливающиеся ионы Mn^{2+} оказывают каталитическое действие (автокатализ). Титрование повторяют не менее трех раз, находят \bar{V} (KMnO_4) и рассчитывают концентрацию раствора KMnO_4 :

$$c(1/5\text{KMnO}_4) = \frac{c(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V_n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{\bar{V}(\text{KMnO}_4)}, \quad \text{моль/л.}$$

Определение Fe^{2+} основано на реакции прямого титрования:



Ход анализа. Полученный раствор соли Мора в мерной колбе на 100,0 мл разбавляют дистиллированной водой до метки, закрывают пробкой и тщательно перемешивают. Затем отбирают подготовленной пипеткой по 15,00 мл в конические колбы, прибавляют туда же по 15 мл 1 М H_2SO_4 и титруют из бюретки рабочим раствором KMnO_4 (концентрация установлена в работе №5) до не исчезающей в течение 30 сек. бледно-розовой окраски. Титрование по-

вторяют не менее трех раз, вычисляют \bar{V} (KMnO₄) и массу Fe в анализируемом растворе.

$$m(Fe) = \frac{c(1/5KMnO_4) \cdot \bar{V}(KMnO_4) \cdot M(Fe) \cdot V_{mk}}{V_n \cdot 1000}, \quad 2.$$

1.4.2. Иодометрия

Иодометрическое титрование основано на реакциях восстановления иода до иодид-ионов и окисления иодид-ионов до иода:



Раствор иода готовят путем растворения очищенного возгонкой иода в иодиде калия. При этом образуется растворимый комплексный ион I₃⁻. Редокс-потенциал пары I₃⁻/3I⁻ E⁰ = 0,54 В. Благодаря этому возможно иодометрическое определение как окислителей, так и восстановителей. В качестве второго рабочего раствора в иодометрии используют раствор тиосульфата натрия, количественно реагирующего с иодом в среде от слабокислой до слабощелочной.

Для определения точки эквивалентности используют свойство иода окрашивать раствор крахмала (1 %-ный) в синий цвет.

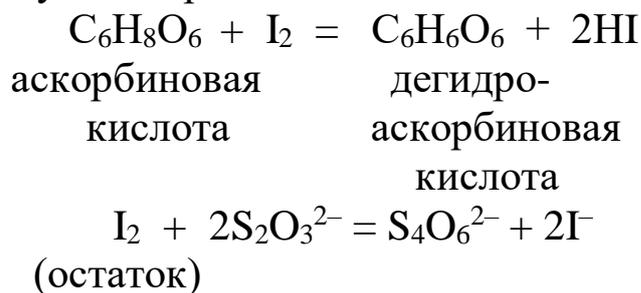
Лабораторная работа №4

Определение содержания аскорбиновой кислоты во фруктовых соках

Аскорбиновая кислота или витамин С является углеводом ряда L- глицеринового альдегида, широко распространенным в природе. Его биологическая роль связана со способностью к окислительно- восстановительным превращениям, сопровождающимся переносом атомов водорода к акцепторам. Витамин С не синтезируется в организме человека и является необходимым пищевым фактором; его недостаток приводит к старению и тяжелым заболеваниям (цинга). Наиболее важными источниками аскорбиновой кислоты для человека служат продукты растительного происхождения (овощи и фрукты): перец, салат, капуста, хрен, укроп, ягоды рябины, черной смородины, цитрусовые. Повседневно организм получает витамин С с картофелем, хотя его со-

держание в картофеле невелико и снижается за время хранения от ~25 мг/100 г до ~5 мг/100 г. Из не пищевых источников витамином С богаты шиповник, листья черной смородины, отварами которых можно пополнять запасы его в организме. Суточная потребность взрослых в витамине С составляет 50-100, детей – 30-70 мг.

Окислительно-восстановительный потенциал аскорбиновой кислоты сильно зависит от рН раствора: $E^0 = 0,4$ В, при рН = 2 значение $E^{0'} = 0,28$ В, при рН=5,8 $E^{0'} = 0,11$ В. Определение аскорбиновой кислоты проводится обратным иодометрическим титрованием согласно следующим реакциям:



Определение содержания аскорбиновой кислоты в пробе фруктового сока

Реагенты: Раствор иода в KI: $c(1/2\text{I}_2) \sim 0,1$ моль/л разбавляют в 10 раз; стандартизованный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с уточненной концентрацией 0,1 М раствора разбавляют в 10 раз; H_2SO_4 , 6,0 М раствор; 1 %-ный раствор (индикатор).

Разбавление растворов проводят, помещая в мерную колбу (100,0 мл) аликвоты 10,00 мл соответствующего раствора, доводя до метки и тщательно перемешивая.

Ход анализа. В две колбы для титрования помещают, соответственно, 20 мл дистиллированной воды (холостая проба) и 20,00 мл (V) пробы фруктового сока (или отвара). Добавляют по 4 мл 6 М H_2SO_4 и по 10,00 мл 0,01 н. раствора I_2 . Колбы прикрывают стеклянной пробкой или кусочками стекла и оставляют в темноте на 3–5 минут. Затем последовательно титруют рабочим раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с установленной концентрацией до исчезновения синей окраски иод-крахмального комплекса от последней капли титранта, отмечая по бюретке его расход (мл): V_1 - на холостую пробу и V_2 - на пробу сока. Крахмал добавляют в конце титрования, когда рас-

твор иода приобретет соломенно-желтую окраску. В указанных условиях другие восстановители, например, глюкоза, не реагируют с иодом. Рассчитывают массу (мг) аскорбиновой кислоты ($M = 176,1$ г/моль) в 100 мл сока:

$$m(C_6H_8O_6) = \frac{c(Na_2S_2O_3) \cdot (V_1 - V_2) \cdot M(1/2C_6H_8O_6) \cdot 100}{V}, \text{ мг.}$$

Примечание: для соков с содержанием 5 – 8 мг витамина С на 100 г (по указателю пищевой ценности) объем иода может быть уменьшен до 5,00 мл.

Полученные в работе результаты сопоставляют с характеристиками на упаковках и делают выводы о соответствии сока нормам качества.

2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

2.1. Потенциометрия

Лабораторная работа № 5

Потенциометрическое титрование. Определение хлороводородной кислоты с помощью комбинированного стеклянного электрода.

Определение основано на потенциометрическом титровании сильной кислоты по кислотно-основному методу.

Необходимые аппаратура, посуда и реактивы

1. рН-метр.
2. Стеклянный электрод, комбинированный с хлорсеребряным электродом сравнения.
3. Магнитная мешалка.
4. Бюретка на 25 мл.
5. Пипетка на 10 мл.
6. Мерная колба емкостью 50 мл.
7. стакан для титрования.
8. Раствор NaOH, 0,1 М.
9. Буферные растворы с рН=4,02; рН=9,18.
10. Дистиллированная вода.

Правила работы со стеклянным (комбинированным) электродом

Подготовленный к работе электрод хранят в дистиллированной воде или 0,1 М растворе HCl. Перед проведением измерений электрод следует тщательно промыть дистиллированной водой. Перед погружением в буферный раствор остатки воды удалить осторожным промоканием фильтровальной бумагой. При погружении электрода в исследуемые растворы следует следить за глубиной погружения: место выхода электрического контакта с внутренним раствором электрода должны находиться в исследуемом растворе. При проведении титрования следует избегать повреждения мембраны якорьком магнитной мешалки, поэтому расстояние от дна стакана для титрования до мембраны должно быть ~1,5 см. После окончания измерения электрод следует промыть и погрузить в стаканчик с дистиллированной водой.

Прибор для потенциометрических измерений.

В данной работе измерение pH проводится некомпенсационным методом на приборе pH-метре "Mera-ELWRO", имеющем высокое входное сопротивление ($\sim 10^{12}$ Ом). Расположение регуляторов на верхней панели прибора показано на рис.2.

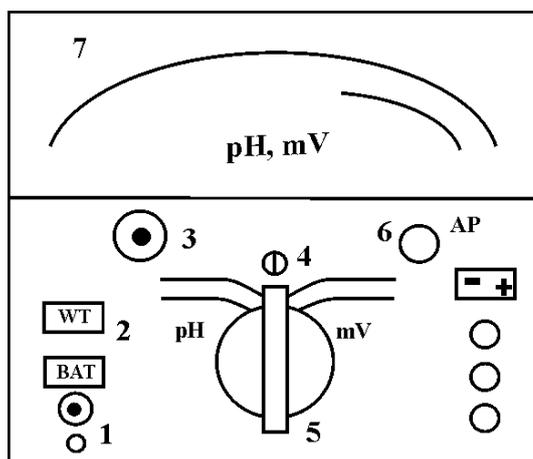


Рис.2. Верхняя панель pH-метра.

- 1 - клемма для подключения комбинированного электрода;
- 2 - кнопка включения питания;
- 3 - регулировка температуры;
- 4 - механический нуль;

- 5 - переключатель вида работ;
- 6 - регулятор настройки по буферным растворам;
- 7- шкала рН.

Порядок работы на рН-метре

1. Подключить рН-метр к сети 220 В с помощью сетевого шнура;
2. Комбинированный стеклянный электрод подключить рН-метру в положение "1";
3. Положение стрелки прибора должно соответствовать значению шкалы 0. Для установки механического нуля можно воспользоваться "4";
4. Включить прибор нажатием кнопки "2" за 20-30 мин. до проведения измерений;
5. С помощью регулятора "3" установить нужное значение температуры по шкале температур. Переключатель "5" при этом должен находиться в положении "Т";
6. При проведении измерений pH в интервале 0 – 14 переключатель "5" установить в положение "14 pH ", Для точных измерений pH в интервале 0 – 2,8 переключатель установить в положение "2,8 pH ";
7. Проверить настройку прибора по двум буферным растворам $pH = 4,02$ и $pH = 9,18$. Для этого электрод последовательно погрузить в стаканчик с соответствующим буферным раствором. В случае несовпадения показаний по шкале прибора с соответствующим значением рН провести настройку с помощью регулятора "6";
8. После проведения настройки можно приступать к измерению pH исследуемого раствора.
9. После окончания работы прибор выключить, вернув регулятор "5" в положение "Т", отжав кнопку "2" и отключив от сети.

Графические способы установления точки эквивалентности при потенциометрическом титровании.

Графические способы определения точки эквивалентности представлены на рис.3.

Потенциал в точке эквивалентности ($E_{т.э.}$) и соответствующий объем титранта, находят в точке перегиба кривой титрования (в середине скачка).

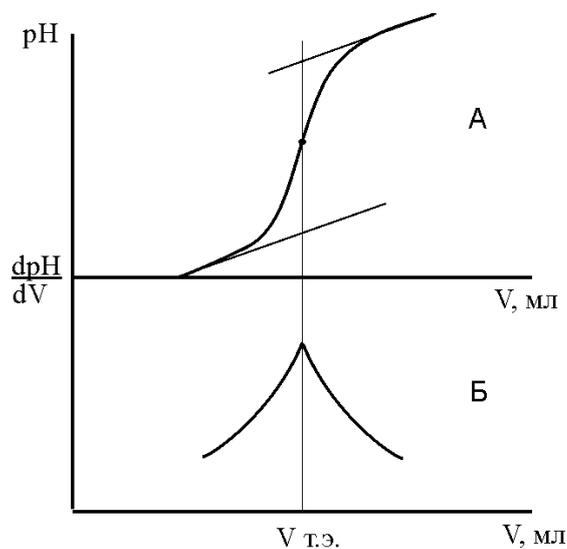


Рис.3. Кривые потенциометрического титрования: А – интегральная кривая, Б – дифференциальная кривая.

Порядок выполнения работы

1. Подготовить рН-метр к работе.
2. Полученную в мерной колбе ($V_{мк}$) задачу доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.
3. Заполняют бюретку 0,1 М раствором NaOH.
4. В стакан для титрования помещают якорь магнитной мешалки, вносят аликвоту анализируемой задачи ($V_{ал}$) и разбавляют небольшим количеством дистиллированной воды с учетом правил погружения комбинированного электрода.
5. Стакан с титруемым раствором устанавливают на мешалку и погружают в него стеклянный электрод.
6. Устанавливают бюретку в положение, удобное для титрования;
7. Включают мешалку.
8. Проводят ориентировочное титрование, добавляя титрант равномерными порциями по 0,5 мл, и измеряя pH после каждой порции титранта. Результаты заносят в таблицу 4.

Таблица 4

Результаты первого (ориентировочного) титрования

$V_{\text{NaOH}}, \text{мл}$	0	0,5	1,0	1,5	...	N
pH						
ΔpH						

9. По максимальному значению ΔpH приблизительно определяют точку эквивалентности;

10. Выполняют точное титрование новой аликвотной порции задачи при тех же условиях, прибавляя вблизи точки эквивалентности по 0,1 мл титранта;

11. Результаты записывают в таблицу 5.

12. Объем 0,1 М NaOH в точке эквивалентности (V_{NaOH}) находят из дифференциальной кривой титрования, построенных в координатах $\Delta pH/\Delta V - V$ (рис.4).

Таблица 5

Результаты второго (точного) титрования

$V_{\text{NaOH}}, \text{мл}$	ΔV	pH	ΔpH	$\Delta pH / \Delta V$

14. Количество кислоты в задаче рассчитывают по формуле:

$$q = \frac{c_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot \mathcal{E}_{HCl} \cdot V_{mk}}{1000 \cdot V_{al}}, \quad \mathcal{E}(HCl) = M_r(HCl).$$

2.2. Фотометрический анализ

Общие рекомендации по выполнению лабораторных работ.

При выполнении настоящего практикума, необходимо:

- строго следовать методике приготовления растворов (соблюдайте порядок сливания реагентов, поддерживайте нужную кислотность);

- выполнять правила приготовления растворов, отбора аликвот, измерения объемов и пр.;

- соблюдать чистоту кювет для измерения светопоглощения. Перед заполнением кювету ополаскивают небольшой порцией исследуемого раствора во избежание его разбавления остатками воды после промывания кюветы;

- кювету заполнять до такого уровня, чтобы весь световой поток проходил через слой раствора. Кюветы устанавливать в строго определенное положение во избежание «кюветной» ошибки;

- ознакомиться с описанием прибора и порядком измерений;

- по окончании работы выключить прибор, вымыть посуду и кюветы и сдать их лаборанту. Привести в порядок рабочее место.

Порядок работы на фотоэлектроколориметре ФЭК-56М

Прибор предназначен для измерения оптической плотности растворов пределах от 0 до 1,3; большие оптические плотности измеряются менее точно.

Принцип работы фотоэлектроколориметров состоит в сравнении интенсивности потоков света, прошедшего через растворитель (I_0) и через исследуемый раствор (I). Внешний вид и оптическая схема ФЭК-56М представлена на рис. 4 и 5.

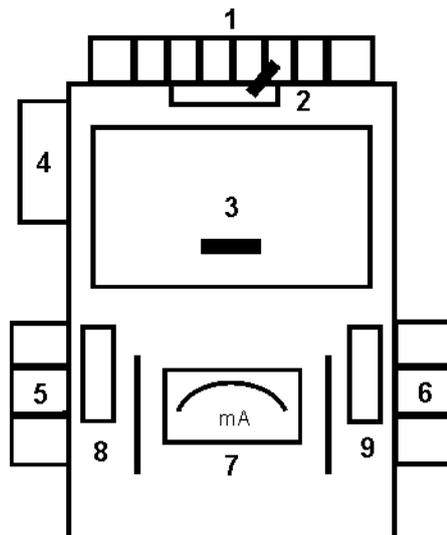


Рис. 4. Внешний вид фотоэлектроколориметра ФЭК-56М: 1 – источник света (лампа накаливания); 2 – шторка; 3 – кюветное отделение; 4 – барабан светофильтров; 5, 6 – левый и правый барабаны; 7 – микроамперметр; 8, 9 – шкалы для считывания показаний.

Для измерения светопоглощения выбирают спектральную область, в которой чувствительность анализа наиболее высокая. Фотоэлектроколориметр ФЭК-56М снабжен кассетой с девятью светофильтрами (табл.6). При выборе светофильтра необходимо знать области поглощения света веществом (его спектр).

Таблица 6

Характеристики светофильтров

№ светоф.	Длина волны в максимуме пропускания, нм	Ширина полосы пропускания, нм
1	290-340	35
2	340-390	25
3	360-440	45
4	400-480	40
5	455-525	35
6	510-565	25
7	565-615	25
8	640-690	20
9	730-770	20

Цвет светофильтра должен являться дополнительным по отношению к окраске раствора (табл.7).

Таблица 7

Соотношение окраски растворов и характеристики светофильтров

Окраска раствора	Поглощаемая длина волны, нм	Цвет светофильтра	Длина волны пропускаемого света, нм
Зеленовато-желтая	400	Фиолетовый	400-430
Желтая	425	Синий	420-450
Оранжевая	450	Зеленовато-синий	430-460
Красная	490	Синевато-зеленый	460-500
Пурпурная	510	Зеленый	490-530
Фиолетовая	530	Зеленовато-желтый	520-550
Синяя	590	Желтый	590
Сине-зеленая	640	Красный	600-650

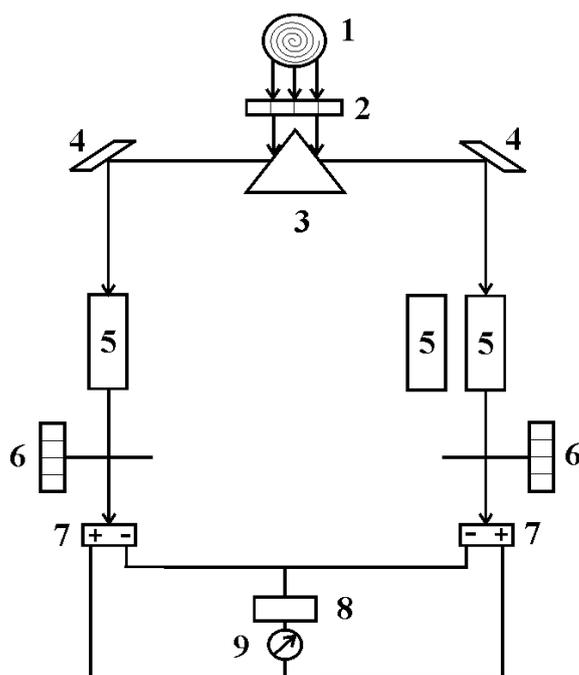


Рис. 5. Оптическая схема ФЭК-56М. 1 – источник света; 2 – сменный светофильтр; 3 – призма; 4 – зеркала; 5 – кюветы с растворами; 6 – раздвижные диафрагмы с измерительными барабанами; 7 – фотоэлементы; 8 – усилитель; 9 – микроамперметр.

Порядок работы на приборе ФЭК-56М:

1. Включить блок питания и лампу накаливания за 30 минут до начала измерений для предварительного прогрева.
2. Световые пучки перекрыть шторкой.
3. Рукояткой «ноль» установить стрелку микроамперметра на «0».
4. С помощью рукоятки с цифрами 1- 8 (левая панель) устанавливают нужный светофильтр.
5. Правый и левый барабаны устанавливают на «0» по шкале светопропускания (черного цвета).
6. Открывают шторку. Положение стрелки микроамперметра не должно измениться. Закрывают шторку.
7. На пути левого светового пучка устанавливают кювету с растворителем на все время измерений. На пути правого пучка кювету с исследуемым раствором и рядом еще одну кювету с растворителем. Все кюветы должны быть одинаковыми.
8. Правый барабан устанавливают на 100 делений по шкале светопропускания (черная).
9. Открывают шторку и вращением левого барабана устанавливают стрелку микроамперметра на «0».
10. Поворотом рукоятки заменяют кювету с исследуемым раствором на кювету с растворителем на пути правого пучка света. Стрелка микроамперметра смещается. Вращением правого барабана вновь выводят стрелку на «0» (левый барабан остается в прежнем положении). По красной шкале правого барабана отсчитывают величину оптической плотности исследуемого раствора за вычетом оптической плотности растворителя при данном светофильтре. Измерения проводят три раза, данные записывают в журнал.

Описанный порядок измерений (растворитель → раствор → растворитель) позволяет исключить ошибку, связанную с нелинейностью характеристик фотоэлементов, т.к. потоки света, поступающие на фотоэлемент, остаются неизменными как в начале, так и в конце измерения.

Во время измерений барабаны следует подводить к нужному положению каждый раз с одной и той же стороны, чтобы исключить люфт в механизме.

По окончании работы закрывают шторку, выключают электропитание, вынимают кюветы, промывают их дистиллированной водой, сушат и убирают в футляр.

Лабораторная работа № 6 **Фотометрическое определение железа** **в виде тиоцианатных комплексов**

Метод основан на образовании интенсивно окрашенных комплексов железа (III) с тиоцианат-ионами. В зависимости от pH и концентрации реагента образуются комплексные соединения с разным количеством лигандов: от $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ до $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$, причем их спектральные характеристики различны. Поэтому для получения воспроизводимых и точных результатов следует обеспечить постоянство концентрации (желательно большой) тиоцианат-ионов во всех растворах. При соблюдении этого условия растворы тиоцианатных комплексов железа подчиняются закону Бугера-Ламберта-Бера в широком диапазоне концентраций железа. Выбрав светофильтр и фотометрируя анализируемый раствор, можно точно определить концентрацию ионов железа по предварительно построенному калибровочному графику.

Реактивы. Железоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, стандартный раствор с содержанием железа 0,15 мг/мл (раствор 1). Тиоцианат калия (аммония) KSCN (NH_4SCN), 10% -й раствор. Хлороводородная кислота HCl , 2М раствор.

Посуда. Колбы мерные (50 и 100 мл). Пипетка (20 мл). Бюретка (25 мл).

Порядок выполнения работы:

1. Выбор светофильтра

Необходимо выбрать такой светофильтр, чтобы поглощение света раствором тиоцианатных комплексов железа было максимальным.

Приготовление раствора тиоцианатных комплексов железа

20 мл стандартного раствора железо-аммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ с концентрацией железа 2 мг/мл, подкисленного соля-

ной кислотой, вносят пипеткой на 20 мл в мерную колбу на 100 мл и при перемешивании доводят до метки дистиллированной водой. Этим раствором (назовем его №1), имеющим концентрацию железа 0,4 мг/мл, будем пользоваться для приготовления всех растворов железа (III) в данной работе.

10 мл раствора №1 вносят в мерную колбу на 50 мл, подкисляют 5 мл 2М HCl, добавляют 5 мл 10% -ного раствора тиоцианата аммония NH₄SCN и при перемешивании доводят до метки дистиллированной водой.

На фотоэлектроколориметре ФЭК-56М, пользуясь кюветами на 10 мм, измеряют оптическую плотность этого раствора при всех девяти светофильтрах. Полученные данные заносят в журнал в виде таблицы.

№ свето-фильтра	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Оптическая плотность									

По этим данным строят кривую светопоглощения в координатах оптическая плотность – номер светофильтра (длина волны) и по графику выбирают такой светофильтр, при котором оптическая плотность максимальна.

2. Построение калибровочного (градуировочного) графика оптическая плотность - концентрация железа

Приготовление растворов тиоцианата железа с различной концентрацией железа

В три мерные колбы на 50 мл вводят соответственно 5, 8, 10 мл раствора № 1 (концентрация железа (III) в котором 0,4 мг/мл). В каждую из колб добавляют для подкисления по 5 мл 2М HCl и по 5 мл 10%-ного раствора тиоцианата аммония (или калия), при перемешивании растворы доводят до метки дистиллированной водой.

Затем проводят измерения оптических плотностей растворов на ФЭК - 56М при выбранном светофильтре. Данные измерений заносят в журнал. На основании этих данных строят градуировочный график в осях оптическая плотность (ось ординат) - концентрация

железа (ось абсцисс).

В данной работе измерения оптической плотности растворов на ФЭК-56М можно проводить как с пустой кюветой на пути второго луча (луча сравнения), так и с кюветой заполненной растворителем (с добавками). В первом случае градуировочный график не пойдет через начало координат, во втором случае должен проходить через начало координат. Оба способа измерений для данной работы пригодны, но при этом следует применять его как для построения градуировочного графика, так и при измерении оптической плотности исследуемого раствора.

3. Определение железа в исследуемом растворе

Анализируемый раствор (задача) в колбе вместимостью 100 мл (V_1) доводят до метки водой. 20 мл (V_n) этого раствора вводят в колбу на 50 мл (V_2), добавляют 5 мл 2М HCl, 5 мл 10% раствора тиоцианата калия (аммония) и доводят до метки дистиллированной водой при перемешивании. Измеряют оптическую плотность этого раствора при выбранной длине волны. С помощью градуировочного графика определяют концентрацию железа. Рассчитывают массу железа в исследуемом растворе, учитывая все произведенные разбавления.

$$g = \frac{C(Fe) \cdot V_2}{1000} \cdot \frac{V_1}{V_n}, g$$

Лабораторная работа № 7

Фотометрическое определение железа с сульфосалициловой кислотой

Железо (III) образует с сульфосалициловой кислотой ряд комплексов, состав и окраска которых зависят от кислотности раствора. При pH = 3 образуется соединение фиолетового цвета состава 1:1. Светопоглощение этого комплекса максимально при 510 нм ($\epsilon = 1600$). При pH = 4 – 9 образуется соединение состава 1:2, имеющее красный цвет, а при pH = 9 – 11,5 – желтое комплексное соединение состава 1 : 3 ($\lambda_{max} = 416$ нм, $\epsilon = 4000$). При pH = 12 комплекс разлагается с выделением гидроксида железа.

Железо(II) не образует окрашенных соединений с сульфосалициловой кислотой. Однако в аммиачной среде Fe(II) легко окисляется до Fe(III), поэтому в этих условиях можно определять сум-

марное содержание железа. Определение содержания железа выполняется фотометрическим методом по реакции образования желтого комплекса с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде. При изменении кислотности может получиться комплекс другого состава, имеющий фиолетовую или розовую окраску. В этом случае в колбу, где проходит колориметрическая реакция, следует добавить больше аммиака — столько, сколько нужно для появления желтой окраски.

Реактивы. Кислота сульфосалициловая $C_7H_6O_6S$, 25%-й раствор. Квасцы железоммонийные $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (к). Аммиак NH_3 , водный 10% -й раствор. Кислота серная H_2SO_4 (х.ч.) 0,05М раствор.

Посуда. Пипетка градуированная (10 мл) и простая (2 мл). Колбы мерные (50 и 100 мл). Цилиндры мерные (10 и 25 мл).

Аппаратура. Фотоэлектроколориметр ФЭК–56М.

Порядок выполнения работы:

1. Приготовление стандартных растворов сульфосалицилата железа.

В мерные колбы на 50 мл поместить 0, 2, 4, 6, 8 и 10 мл стандартного раствора железо-аммонийных квасцов, в каждую колбу добавить 3 мл раствора сульфосалициловой кислоты, 1 мл серной кислоты и довести до метки дистиллированной водой.

2. Получение спектра поглощения сульфосалицилата железа, выбор светофильтра и расчет молярного коэффициента светопоглощения.

Самый концентрированный раствор наливают в кювету фотоэлектроколориметра ($l = 1$ см); в качестве раствора сравнения берут воду. Измеряют оптическую плотность полученного раствора для всех светофильтров или в диапазоне длин волн 400 – 600 нм. Строят кривую светопоглощения в координатах оптическая плотность – длина волны и выбирают для дальнейшей работы светофильтр, соответствующий максимуму поглощения света окрашенным соединением (λ_{max}).

По данным измерений рассчитывают молярный коэффициент светопоглощения сульфосалицилатного комплекса железа при λ_{max} .

$$\varepsilon = \frac{A_{\max}}{l \cdot c_{\text{компл}}},$$

где A_{\max} — оптическая плотность окрашенного раствора при длине волны λ_{\max} ; l — толщина светопоглощающего слоя (здесь $l = 1$ см); $c_{\text{компл}}$ — концентрация комплексного соединения железа (она равна концентрации железа в окрашенном растворе), моль/л.

3. *Построение градуировочного графика.* Для построения градуировочного графика измеряют оптическую плотность приготовленных стандартных растворов железоаммонийных квасцов, содержащих различные количества железа.

Измеряют оптическую плотность стандартных растворов ($A_{\text{см}}$) в выбранных условиях (три параллельных измерения для каждого раствора) и строят градуировочный график в координатах *оптическая плотность – концентрация железа*. Данные заносят в таблицу.

$C(\text{Fe}^{3+}),$ мг/мл	Оптическая плотность A			
	A_1	A_2	A_3	$A_{\text{ср}}$
C_1				
C_2				
C_3				
C_4				
C_5				

3. *Фотометрирование исследуемого раствора.* Полученную задачу в колбе на 50 мл (V_1) довести до метки дистиллированной водой. Перемешать, отобрать аликвоту 10 мл (V_n) и поместить ее в колбу на 50 мл (V_2), добавить 3 мл сульфосалициловой кислоты, 1 мл серной кислоты и довести до метки дистиллированной водой. Измерить оптическую плотность A_x (три параллельных определения) при выбранном светофильтре ($l = 1$ см). Концентрацию железа в исследуемом растворе (c_x) определить по градуировочному графику. Рассчитать содержание ионов железа в полученной задаче.

$$g = \frac{C(\text{Fe}) \cdot V_2}{1000} \cdot \frac{V_1}{V_n}, \text{г}$$

2.3. Эмиссионный спектральный анализ

Приборы и техника измерений

Фотометр фотоэлектрический пламенный ПФМ. Этот прибор предназначен для количественного анализа элементов методом пламенной эмиссионной спектроскопии. В качестве горючего газа используются ацетилен, пропан-бутан в баллонах или природный газ. Монохроматизаторами служат интерференционные светофильтры: в комплект прибора входят светофильтры для определения Li, Na, K, Ca. По требованию заказчика могут быть поставлены светофильтры, позволяющие определять Sr, Rb, Cs, Ba, В, Cr, Mn и Mg. Приемником излучения является мультищелочной фотоэлемент Ф-9, измерительным прибором – микроамперметр М-907. Оптическая схема пламенного фотометра ПФМ приведена на рис.6.

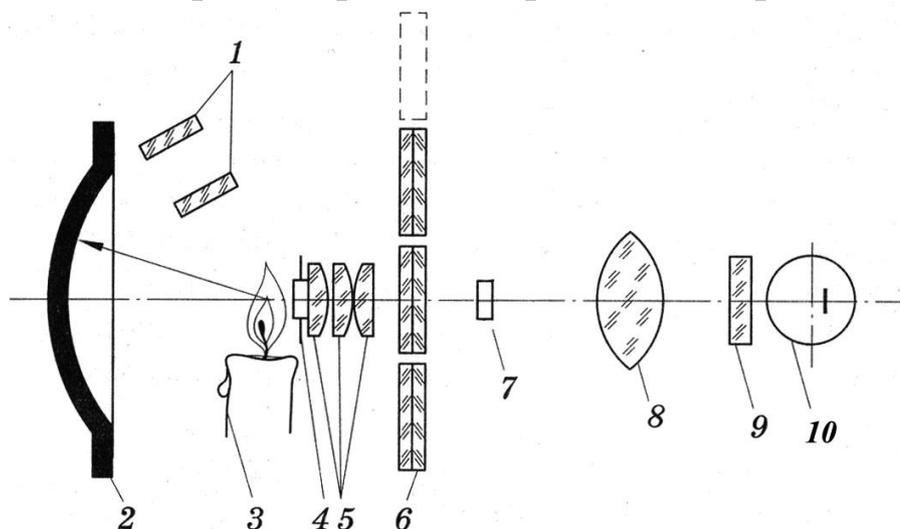


Рис. 6. Оптическая схема пламенного фотометра ПФМ: 1 – защитное стекло смотрового окна; 2 – рефлектор; 3 – горелка; 4 – диафрагма; 5 – конденсор; 6 – светофильтр; 7 – ирисовая диафрагма; 8 – линза; 9 – защитное стекло перед фотоэлементом; 10 – фотоэлемент.

Комплект фотометра ПФМ (рис. 7) состоит из двух блоков: блока компрессора 17 и фотометра 3. Блок компрессора соединяется с фотометром электрическим шнуром (через разъем) и шлангом для подачи воздуха.

Измерения с помощью фотометра ПФМ выполняют следующим образом.

1. С помощью штепсельной вилки подсоединяют фотометр к электрической сети. Включают тумблер 9 (рис. 7) и прогревают электросхему в течение 15 мин.

2. Ручку «диафрагма» 13 устанавливают в положение, соответствующее полному перекрытию светового потока, ручку 6 – в положение «1000» (минимальная чувствительность фотометра) и ручками «грубо» 8 и «точно» 11 устанавливают стрелку микроамперметра на нуль.

3. Пригласить преподавателя и выполнить следующие операции:

а) открыть кран на генераторе бензинового газа,

б) открыть на 1 оборот (360°) регулятор на генераторе бензинового газа,

в) проверить положение регулятора давления воздуха на фотометре (позиция 2 на рис.8), он должен находиться в крайнем положении при вращении по часовой стрелке,

г) открыть регулятор газа. Поставить стаканчик с дистиллированной водой, опустить в него полихлорвиниловую трубочку распылителя, тумблером 10 включить компрессор и одновременно нажать кнопку поджига пламени.

Выполнение измерений:

1. Ирисовую диафрагму установить в положение 60-70.

2. Ручкой 12 устанавливают необходимый светофильтр. В данной работе «Na».

3. Постоянную диафрагму установить в положение 1. При измерении серии растворов ирисовую и постоянную диафрагмы нужно выбрать так, чтобы показания прибора для всей серии растворов укладывались в пределы шкалы микроамперметра без переключения чувствительности.

4. При распылении дистиллированной воды выставить стрелку микроамперметра на нуль.

5. Перенести трубочку распылителя в наиболее концентрированный раствор и через 15 секунд с помощью регулятора чувствительности и диафрагм выставить стрелку микроамперметра на 100 делений.

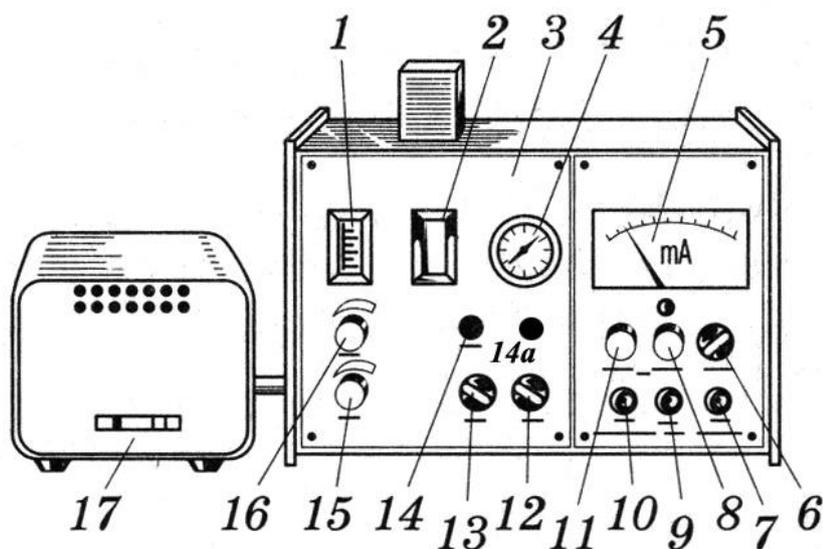


Рис. 7. Пламенный фотометр ПФМ: 1 – ротаметр для измерения расхода газа; 2 – смотровое окно для наблюдения за пламенем; 3 – фотометр; 4 – манометр; 5 – микроамперметр; 6 – ручка чувствительности; 7 – окно сигнальной лампы; 8, 11 – ручки потенциометров «грубо» и «точно»; 9, 10 – тумблеры включения прибора и компрессора; 12 – ручка переключения светофильтров; 13 – ручка перекрытия светового пучка; 14 – кнопка поджигания пламени горелки; 15 – ручка регулятора давления воздуха; 16 – ручка регулятора расхода газа; 17 – компрессор.

6. Перенести трубочку распылителя в дистиллированную воду и через 30 секунд проверить не отклонилась ли стрелка микроамперметра от нулевого положения. Если отклонилась то потенциометром «точно» снова установите ее на нуль.

8. Поочередно ввести в пламя стандартные растворы, начиная с наиболее разбавленного, и каждый раз снимать показания микроамперметра. Перед фотометрированием очередного раствора промывают систему дистиллированной водой, проверяя каждый раз, не изменилось ли нулевое положение стрелки микроамперметра. Если стрелка отклонилась от нулевого положения, ручками 8 и 11 ее снова устанавливают на нуль.

9. Во время измерений расход газа и давление воздуха должны быть постоянными.

10. По окончании работы закрывают вентиль подачи газа сначала на баллоне, а затем на редукторе. Промывают горелку дистиллиро-

ванной водой через распылитель. Отключают компрессор и выключают питание фотометра.

Лабораторная работа № 8

Пламенно-фотометрическое определение натрия в водопроводной воде методом калибровочного графика

Определение натрия основано на фотометрировании излучения атомов натрия в пламени горелки. Длина волны излучения атомов натрия равна 589 нм.

Реактивы. Хлорид натрия NaCl (х.ч.), дистиллированная вода.

Посуда. Колбы мерные (100 и 500 мл). Стаканы для взятия навесок (20–50 мл). Пипетки градуированные (5, 10 и 20 мл).

Аппаратура. Пламенный фотометр ПФМ.

Выполнение работы:

Стандартные растворы, содержащие 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 мкг/мл натрия, готовят разбавлением стандартного раствора с концентрацией 500 мкг/мл натрия. Для этого помещают 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 мл исходного стандартного раствора в мерные колбы на 100 мл доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Приготовленные растворы наливают в полиэтиленовые стаканы и распыляют в пламени горелки, записывая отклонения стрелки микроамперметра. Перед определением устанавливают соответствующий светофильтр. При переходе от одного раствора к другому систему промывают, опуская всасывающий капилляр в стакан с дистиллированной водой. Также фотометрируют пробу водопроводной воды или задачу, полученную от преподавателя. Данные заносят в таблицу.

Номер раствора	1	2	3	4	5	Задача
C(Na) в стандартном растворе (мкг/мл)						
Отсчеты по микроамперметру фотометра (дел.)						

По полученным данным строят график в координатах «показание прибора – концентрация ионов натрия». По калибровочному графику находят концентрацию ионов натрия в пробе.

Примерный список литературы к рефератам составляется лектором и находится на информационном стенде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1980. – 480 с.
2. Золотов, Ю. А. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн.1. Общие вопросы. Методы разделения: учеб. для вузов / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова В. И. Фадеева и др.; под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высш. шк., 1999. – 351 с.; Кн. 2. Методы химического анализа. – М.: Высш. шк., 1999. – 494 с.
3. Скут, Д. Основы аналитической химии. Т. 1. / Д. Скут, Д. Уэст; пер. с англ.– М.: Мир, 1979. – 480 с.
4. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы: учеб. пособие для вузов / В. И. Фадеева, Ю. А. Барбалат, А. В. Гармаш и др.; под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2002. – 412 с.
5. Дорохова, Е. Н. Задачи и вопросы по аналитической химии / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Мир, 2001. – 267 с.
6. Васильев, В. П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрический методы анализа: учеб. для студ. вузов / В. П. Васильев. – М.: Дрофа, 2002. – 368 с.
7. Васильев, В. П. Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач: пособие для вузов / В. П. Васильев, Л. А. Кочергина, Т. Д. Орлова; под ред. В. П. Васильева. – Васильев, В. П. Аналитическая химия. Дрофа, 2003. – 320 с.
8. Дорохова, Е. Н. Задачи и вопросы по аналитической химии: практ. пособие / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Изд-во МГУ, 1984. – 216 с.
9. Воскресенский, А. Г. Сборник задач и упражнений по аналитической химии / А. Г. Воскресенский и др. – М.: Просвещ., 1985. – 174 с.
10. Клещев, Н. Ф. Задачник по аналитической химии / Н. Ф. Клещев и др. – М.: Химия, 1993. – 224 с.
11. Толстоусов, В. Н. Задачник по количественному анализу / В. Н. Толстоусов, С. М. Эфрос. – Л.: Химия, 1986. – 160 с.
12. Харитонов, Ю. А. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн.1. Общие теоретические основы. Качественный анализ: учеб. для вузов / Ю. Я. Харитонов. – М.: Высш. шк., 2001. – 615 с. Кн.2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высш. шк., 2003. – 559 с.

13. Цитович, И. К. Курс аналитической химии / И. К. Цитович. – М.: Высш. шк., 1977. – 330с. – М.: Высш.шк., 1994. – 495 с.
14. Бончев, П. Р. Введение в аналитическую химию / П. Р. Бончев. – Л.: Химия, 1978. – 487 с.
15. Дерффель, К. Статистика в аналитической химии / К. Дерффель, пер. с нем. – М.: Мир, 1994. – 247 с.