



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Самарский государственный технический университет»
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

К а ф е д р а аналитической и физической химии

КОМПЛЕКСОМЕТРИЯ

Методические указания
к лабораторным работам № 7, 8, 9, 10, 11

Самара
Самарский государственный технический университет
2017

Печатается по решению Редакционно-издательского совета СамГТУ

УДК 543.244.6

Комплексометрия: метод. указ. к лаб. работам / Сост. Б.М. Стифатов, Ю.В. Рублинецкая. – Самара; Самар. гос. тех. ун-т, 2017. - 24 с.

Рассмотрены теория и примеры практического использования методов комплексометрического титрования.

Указания рассчитаны на студентов, изучающих курс «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» в рамках бакалавриата по направлениям 04.03.01, 04.03.02, 18.03.01, 18.03.02, 18.05.01, 19.03.01, 19.03.02 и 19.03.04.

УДК 543.544.6

Составители: канд. хим. наук Б.М. Стифатов,
докт. хим. наук Ю.В. Рублинецкая.
Рецензент канд. хим. наук Г.С. Муковнина

@ Б.М. Стифатов, Ю.В. Рублинецкая,
составление, 2017
@ Самарский государственный
технический университет, 2017

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Комплексометрическим титрованием (*комплексометрией*) называют титриметрические методы, основанные на реакциях образования растворимых комплексных соединений. Комплексометрически можно определять как ионы-комплексообразователи, так и ионы или молекулы, служащие лигандами.

Вспомним, что ионы-комплексообразователи характеризуются *координационным числом*, показывающим число атомов или атомных группировок, которые они могут связать (координировать), будучи центральным ионом в комплексном соединении. Наиболее часто координационное число равно 6 и 4, реже – 2. *Лиганды* характеризуются *дентатностью* (от лат. dentatus – зубчатый), т.е. способностью занимать определенное число координационных мест (связей) около центрального иона.

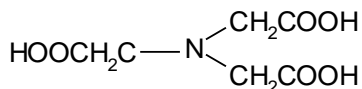
Неорганические ододентатные лиганды (OH^- , F^- , CN^- , NH_3 и др.) ограниченно применяются в комплексометрии. Это связано с тем, что ододентатные лиганды реагируют с ионами металла с координационными числами больше единицы ступенчато, с образованием спектра промежуточных соединений. Ступенчатые константы устойчивости промежуточных соединений близки друг к другу, вследствие чего скачки титрования на ТКТ, отвечающие отдельным ступеням реакции титрования, перекрывают друг друга. В результате получается ТКТ без скачков титрования, по которой невозможно подобрать индикатор, позволяющий регистрировать момент окончания образования какого-то конкретного комплексоната из спектра образующихся.

Этого недостатка лишены полидентатные лиганды с дентатностью больше пяти. Они с ионами металла реагируют в отношении 1:1, вследствие этого соответствующая ТКТ имеет скачок титрования и по ней можно подобрать индикатор для регистрации ТЭ в реальном титровании. Полидентатные лиганды с центральным ионом образуют циклы - замкнутые атомные группировки. Для образования циклов полидентатные лиганды имеют хелатирующие (клешнеобразные при изображении на плоскости) функциональные группы, которыми они захватывают центральный ион. Получающиеся при этом комплексные соединения с одним или несколькими циклами называют **хелатами** (от англ. *chelate* – клешня).

Титриметрические методы, основанные на применении реакции комплексообразования с получением растворимых хелатов, называют

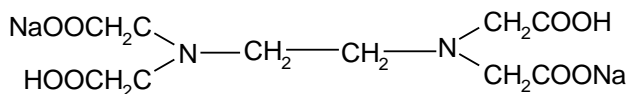
хелатометрией. Из хелатометрических методов наиболее широко используется **комплексометрия**, когда титруют растворами **комплексонов**. Ими называют группу органических веществ, являющихся производными полиаминополикарбоновых кислот, содержащих одну или несколько аминодикарбоксильных групп – $N(CH_2COOH)_2$. Хелаты комплексонов называют **комплексонатами**. С помощью комплексонов может быть определено более 60 элементов. Синтезировано большое число различных комплексонов, но в титриметрии наиболее часто имеют дело со следующими комплексонами:

1) **комплексон I, нитрилтриуксусная кислота (НТУ),** $N(CH_2COOH)_3$, торговое название “**трилон А**”, представляющая собой тетраденатный лиганд, кратко обозначаемый H_3Y и структурной формулой



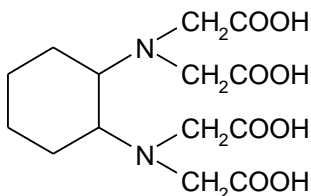
2) **комплексон II, этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ),** $(HOOCCH_2C)_2NCH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$, краткое обозначение H_4Y ., ЭДТУ плохо растворима (при 22⁰С растворимость 2 г/л), является шестидентантным лигандом.

3) **комплексон III, этилендиаминтетраацетат динатрия (ЭДТА),** торговое название “**трилон Б**”, краткое обозначение Na_2H_2Y , структурная формула



ЭДТА - относительно хорошо растворимая соль (при 22⁰С растворимость 108 г/л), являющаяся, как и ЭДТУ, шестидентантным лигандом.

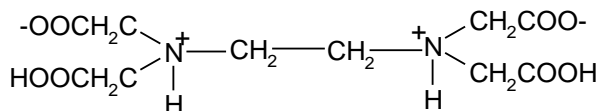
4) **комплексон IV, диаминциклогексантиетрауксусная кислота (ДЦТУ)**



ДЦТУ образует более прочные комплексы, чем ЭДТА.

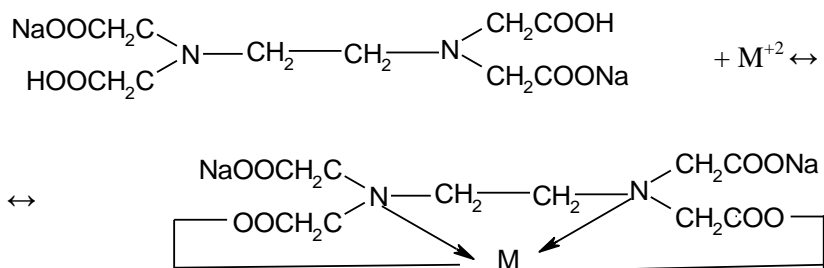
НТУ, ЭДТУ, ДЦТУ используют для решения различных химико-аналитических задач. В практике неорганических титрований 95% определений проводят с помощью ЭДТА.

В водном растворе ЭДТА гидролизуется и как ЭДТУ существует в нейтральной и щелочной среде в виде биполярного (цвиттер)- иона

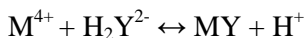
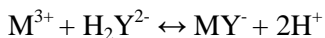
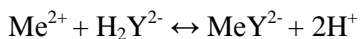


условно обозначаемого H_2Y^{2-} .

Шестидентантность ЭДТА проявляется в возможности образования с катионом шести связей: двух координационных с двумя атомами азота аминогрупп и четырех главных валентных связей с четырьмя карбоксильными группами. Например, ион металла Me^{2+} соединяется с двумя депротонированными карбоксигруппами и дополнительно связывается двумя координационными связями с атомами азота третичных аминогрупп(-N), образуя три устойчивых пятичленных цикла. Плоскостной схемой упрощенно (без стадии гидролиза ЭДТА) это можно показать так:



Ион Me^{3+} , замещая H^+ -ион в третьей карбоксигруппе, а Me^{4+} - в третьей и четвертой, доводят число циклов в комплексонатах с ЭДТА до четырех и пяти соответственно. С увеличением числа циклов в комплексонате растет его прочность (устойчивость), следовательно, чем больше заряд иона металла, тем прочнее его комплекс с ЭДТА. Схематично взаимодействие ЭДТА с катионами различной зарядности можно выразить уравнениями:



Из приведенных уравнений реакции видно, что:

1) независимо от заряда катиона всегда одна молекула ЭДТА реагирует с одним ионом металла, т.е. стехиометрия реакции 1:1;

2) поскольку ЭДТА взаимодействует как слабая кислота и в каждой реакции выделяется по два H^+ -иона, то по определению эквивалента: $\text{Э}(\text{M}^{z+}) = \frac{1}{2} \text{M}^{z+}$ и $\text{Э}(\text{ЭДТА}) = \frac{1}{2} \text{ЭДТА}$, т.е. можно считать, что $\text{Э}(\text{M}^{z+}) = \text{M}^{z+}$ и $\text{Э}(\text{ЭДТА}) = \text{ЭДТА}$;

3) реакция образования комплексонов обратима, поэтому для ее смещения в прямом направлении следует связывать образующиеся H^+ -ионы. Для этого комплексонометрические определения чаще всего проводят в присутствии аммиачного ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) буферного раствора.

На прочность комплексонов влияет рН среды. Некоторые комплексоны, например, ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , устойчивы только в щелочной среде. Ионы, образующие более прочные комплексы (Zn^{2+} , Pb^{2+}), можно титровать ЭДТА в умеренно кислой среде, а 3- и 4- зарядные ионы (Fe^{3+} , Zr^{4+}) – даже в сильнокислой. Влияние рН на прочность комплексонов позволяет посредством регулировки рН производить количественные определения одних ионов в присутствии других.

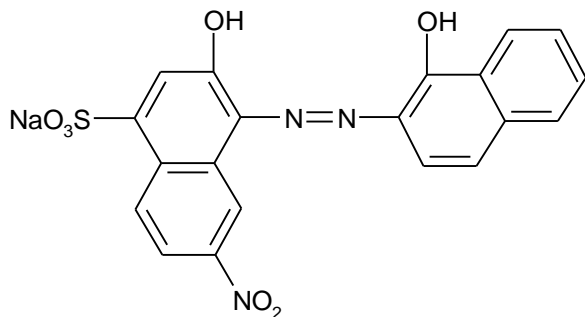
В зависимости от решаемой задачи *комплексонометрическое титрование проводят прямым, обратным или заместительным способом.*

Реакцию титрования моделируют ТКТ, построенной в координатах «рМе - V(ЭДТА)». Величина скачка титрования растет с увеличением концентраций реагирующих веществ, величины константы устойчивости комплексонов и температуры.

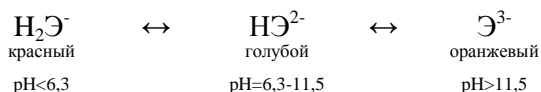
Комплексоны ЭДТА с ионами металлов - бесцветные соединения, как и ЭДТА, поэтому ТЭ комплексонометрического титрования фиксируют с помощью индикаторов. Для этих целей можно использовать кислотно-основные индикаторы, оттитровывая в их присутствии щелочью ионы водорода, образовавшиеся при взаимодействии катионов с ЭДТА (косвенное титрование). Однако обычно КТТ в комплексонометрии определяют с помощью *металлохромных* индикаторов (называемых еще *металлоиндикаторами*). Они представляют собой

соли многопротонных органических кислот, способных образовывать с ионами металлов интенсивно окрашенные соединения.

Одним из наиболее широко применяемых в комплексометрии индикаторов является *эриохром черный Т* (ЭЧТ). ЭЧТ относится к азокрасителям и представляет собой натриевую соль трехосновной органической кислоты (условно обозначим $\text{NaH}_2\text{Э}$) с двумя хелатирующими OH^- группами в молекуле:



При растворении ЭЧТ в воде в зависимости от pH раствора могут образовываться три различно окрашенные формы индикатора:



При $\text{pH} = 6,3 \dots 11,5$, когда сам индикатор имеет синюю окраску, многие ионы металлов образуют с ним растворимые красно-вишневые или фиолетовые комплексы, менее устойчивые, чем с ЭДТА. Например,



При титровании данный диапазон pH поддерживают путем приливания к анализируемому раствору буферного раствора, обеспечивающего $\text{pH} = 8-10$. Поскольку комплексоны ЭДТА более устойчивые, чем ЭЧТ, то при титровании ЭДТА вытесняет ЭЧТ из его комплексонов, связывая ионы металла в более прочные бесцветные ком-

плексы, а высвободившиеся в свободном виде ионы HЭ^- окрашивают титруемый раствор в голубой цвет, что позволяет определить КТТ. Реакцию титрования вблизи ТЭ можно изобразить уравнением:



В комплексонометрии в качестве металлоиндикатора часто используют *мурексид* (аммонийная соль пурпуровой кислоты), а также ряд других красителей, характеристики которых приведены в химических и аналитических справочниках.

Комплексоны широко используются при определении жесткости воды, при анализах различных технических продуктов, фармацевтических препаратов и т. д.

2. ПРИМЕРЫ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

2.1. Прямое титрование

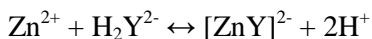
РАБОТА № 7	Комплексометрическое определение катионов металла в водном растворе
------------	--

Сущность анализа

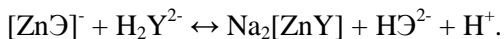
Сущность анализа сводится к тому, что катионы металла Me^{z+} при взаимодействии с ЭДТА связываются в бесцветное комплексное соединение более прочное, чем их окрашенное комплексное соединение с металлохромным индикатором.

Чаще всего в качестве индикатора применяют «эриохром черный Т» (ЭЧТ), который при отсутствии катионов металла при $\text{pH} = 8-10$ образуются ионы HЭ^{2-} синего цвета, а с катионами образует комплексонат красно-вишневого цвета. Индикатора добавляют небольшое количество (несколько крупинок), т.к. при добавлении избытка красные комплексонаты вместе избыточными синими ионами индикатора окрашивают раствор в красно-фиолетовый цвет.

При титровании раствора, содержащего, например, одновременно с ионами Zn^{2+} окрашенные комплексонаты $[\text{ZnЭ}]$ с индикатором, в первую очередь происходит взаимодействие ЭДТА со свободными ионами Zn^{2+} :



Когда все свободные ионы Zn^{2+} будут связаны, происходит реакция вытеснения индикатора из комплексного иона:



Раствор начнет менять окраску от фиолетовой до синей. Появление чисто синей окраски свидетельствует о достижении момента химической эквивалентности катиона и ЭДТА.

План проведения анализа

1. Приготовление стандартного раствора 0,05н. раствора ЭДТА (ЭДТА).
2. Приготовление 0,05н. установочного раствора MgSO_4 .
3. Установление титрованием точной концентрации раствора ЭДТА по установочному раствору MgSO_4 .
4. Проведение анализа.
5. Оформление протокола анализа.

Приборы и реактивы

1. Соль ЭДТА («Трилон Б»).
2. Стандарт-титр на MgSO_4 .
3. Мерная колба на 2 л.
4. Стеклянная воронка и пробойники для стандарт-титра.
5. Мерная колба на 100 мл.
6. Бюкс.
7. Весы технические.
8. Бюретка на 25 мл.
9. Колбы для титрования на 100 мл.
10. Плитка электрическая.
11. Индикатор эриохром черный Т.
12. Индикатор кислотного хром темно-синий.
13. Сульфосалицилат натрия.

Порядок проведения анализа

1. *Приготовление стандартного раствора 0,05н. раствора ЭДТА (ЭДТА).* Стандартный раствор ЭДТА можно получить из стандарт-титра и методом точной навески.

В первом случае в мерной колбе на 1 л растворяют содержимое ампулы, получая 0,1 н. раствор.

Во втором случае в мерной колбе растворяют расчетную навеску ЭДТА, имеющего состав, точно отвечающий формуле $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$ с молярной массой – 372,25 г/моль.

Из уравнения реакции, проходящей между ЭДТА и двухзарядными ионами металлов, видно, что молярная масса эквивалента $Na_2H_2Y_2 \cdot 2H_2O$ равна $M(\frac{1}{2}Na_2H_2Y_2 \cdot 2H_2O) = 372,25/2 = 186,125$ г/моль.

Например, для приготовления 250 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента ЭДТА 0,05 моль/л необходимо взять навеску ЭДТА массой:

$$m(Na_2H_2Tr \cdot 2H_2O) = \frac{186,125 \cdot 0,050 \cdot 250}{1000} = 2,327 \text{ г}$$

Навеску ЭДТА взвешивают на аналитических весах в пределах 2-3 г и растворяют в мерной колбе вместимостью 250 мл в достаточном количестве дистиллированной горячей воды. После растворения навески раствор охлаждают, и объем его доводят холодной дистиллированной водой до риски.

Исходя из взятой навески, рассчитывают молярную концентрацию (моль/л) приготовленного раствора по формуле

$$c(\frac{1}{2}Na_2H_2Y \cdot 2H_2O) = \frac{m_{нав} \cdot 1000}{V_{м.к} \cdot M(\frac{1}{2}Na_2H_2Y \cdot 2H_2O)}$$

где $m_{нав}$ — навеска ЭДТА, г; $V_{м.к}$ — объем мерной колбы (250 мл); $M(\frac{1}{2}Na_2H_2Tr_2 \cdot 2H_2O)$ — молярная масса эквивалента ЭДТА, г/моль.

Хранящийся в банках препарат ЭДТА вследствие очень развитой структуры (пушистый порошок) загрязняется примесями из воздуха. Поэтому чаще после приготовления раствора ЭДТА из баночного препарата, затем производят установку точной концентрации его по таким веществам, как $CaCO_3$, $MgSO_4$, MgO , металлический цинк и др.

2. *Приготовление 0,05н. установочного раствора $MgSO_4$.* Раствор готовят из стандарт-титра растворением содержимого ампулы в мерной колбе на 2 л.

3. *Стандартизация раствора ЭДТА по установочному раствору сульфата магния $MgSO_4$.* В колбу для титрования помещают аликвоту титрованного раствора $MgSO_4$, добавляют 10 мл аммиачного буферного раствора (рН = 9), индикатор эриохром черный Т (несколько крупинок на кончике стеклянной лопаточки) и титруют раствором ЭДТА от фиолетовой окраски до синей. Фиолетовая окраска раствора получается за счет смешения синей окраски самого индикатора и красной окраски комплексогена магния с индикатором. После того, как весь $MgSO_4$ будет связан ЭДТА в более прочный комплекс, индикатор выделяется в свободном виде, окрашивая раствор в синий цвет.

Титрование повторяют 2-3 раза и по средней величине объема ЭДТА, израсходованного на титрование, вычисляют концентрацию этого раствора по формуле:

$$c(\frac{1}{2} \text{ЭДТА}) = \frac{c(\frac{1}{2} MgSO_4) \cdot V(MgSO_4)}{V(\text{ЭДТА})}.$$

4. *Контрольный анализ «Определение цинка в растворе его соли с применением индикатора эриохрома черного Т».*

Исследуемый раствор соли цинка помещают в мерную колбу объемом 100 мл, разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Отмеривают пипеткой аликвотную часть раствора в колбу для титрования. Раствор нейтрализуют раствором аммиака или по универсальной индикаторной бумажке до рН = 8-10 или до слабого запаха. После этого добавляют 10 мл аммиачного буферного раствора и индикатор эриохром черный Т, внося его на кончике стеклянной лопаточки в небольшом количестве, достаточном для того, чтобы раствор окрасился в розовый цвет. Подготовленный таким образом раствор медленно титруют раствором ЭДТА до изменения окраски голубую (без фиолетового оттенка).

Под конец реакции титрование надо производить очень медленно, так как реакция вытеснения катиона из комплексного соединения с индикатором идет с малой скоростью.

Повторив титрование 2-3 раза, из полученных результатов берут средний и вычисляют количество цинка (в граммах) во всем объеме раствора, взятом на анализ:

$$m(Zn) = \frac{c(\frac{1}{2} Na_2H_2Tr) \cdot V_{mp} \cdot M(\frac{1}{2} Zn) \cdot V_{м.к.}}{V_{nun} \cdot 1000}$$

где $c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr}_2)$ – молярная концентрация эквивалента ЭДТА, моль/л; $V(\text{ЭДТА})$ – средний объем ЭДТА, затраченный на титрование, мл; $V_{\text{пип}}$ – объем пипетки, мл; $V_{\text{м.к.}}$ – объем мерной колбы, в которой разбавлялся анализируемый раствор, мл; $M(\frac{1}{2}\text{Zn})$ – молярная масса эквивалента Zn, г/моль.

5. *Контрольный анализ «Определение катионов с применением индикатора кислотного хром темно-синего».*

Определение магния. В колбу для титрования помещают пипетку исследуемого на магний раствора, прибавляют винную кислоту (на кончике лопаточки) и 30-40 мл горячей воды. Затем добавляют небольшое количество индикатора кислотного хром темно-синего, 5-6 капель концентрированного раствора аммиака (до появления слабого запаха) и титруют раствором ЭДТА, прибавляя его медленно при сильном перемешивании до перехода окраски из розовой в синюю. Титрование считается законченным, если от прибавления следующей капли раствора ЭДТА окраска раствора уже не изменяется. Титрование повторяют 2-3 раза и по среднему значению объема трилона, израсходованного на титрование, вычисляют содержание магния в анализируемой соли по формуле (1).

Определение марганца. В колбу для титрования отбирают пипетку исследуемого на марганец раствора, добавляют 10 мл аммиачно-ацетатного буферного раствора ($\text{pH} = 8,5-9$), дистиллированной воды до 100 мл, 1-2 капли 3%-ного раствора диэтилдитиокарбамата натрия, индикатора «кислотного хром темно-синего» (на кончике стеклянной лопаточки) и титруют раствором ЭДТА до перехода окраски из розовой в синюю. Титрование повторяют 2-3 раза. Вычисление результата производится по формуле (1).

6. *Контрольный анализ «Определение железа с применением сульфосалицилата натрия».*

В колбу для титрования помещают пипетку исследуемого на железо (III) раствора, прибавляют 1 мл соляной кислоты (1:1) и нейтрализуют разбавленным раствором аммиака до $\text{pH} = 1-2$. Раствор нагревают до 60°C , добавляют несколько крупинок сульфосалицилата натрия или сульфосалициловой кислоты (примерно 0,1 г) и титруют раствором ЭДТА до перехода окраски от красной к желтой.

Комплексонат железа (III) слабо окрашен в желтый цвет, поэтому при больших концентрациях его переход окраски постепенный (красная—оранжевая—желтая окраска) и результаты получаются заниженными. В связи с этим лучше титровать сильно разбавленные растворы,

приблизительно 0,001 М, в которых окраска комплексоната железа не оказывает существенного влияния.

Содержание железа в анализируемой соли вычисляют по среднему значению объема ЭДТА, расходуемого при параллельном титровании нескольких аликвотных порций анализируемого раствора по формуле:

$$\omega(Fe),\% = \frac{T(\text{ЭДТА} / Fe) \cdot V(\text{ЭДТА}) \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot 100}{V_{\text{пип}} \cdot m_{\text{нав}}},$$

где $T(\text{ЭДТА}/\text{Fe})$ – условный титр ЭДТА по Fe, г/см³; $V(\text{ЭДТА})$ – объем ЭДТА, пошедшего на титрование, мл; $V_{\text{м.к.}}$ – объем мерной колбы, мл; $V_{\text{пип}}$ – объем пипетки, мл; $m_{\text{нав}}$ – масса навески анализируемого вещества, г.

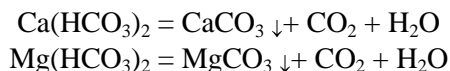
РАБОТА № 8	Комплексонометрическое определение общей жесткости воды
------------	--

Сущность анализа

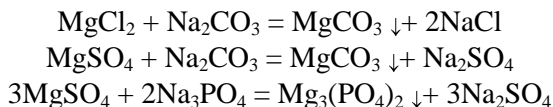
Природная вода из-за наличия в ней различных растворимых солей Ca^{2+} и Mg^{2+} (преимущественно гидрокарбонатов, сульфатов, хлоридов) обладает так называемой **жесткостью**. Жесткая вода придает ощущение жесткости шерсти и изделиям из нее. Такая вода придает неприятный вкус сваренным в ней продуктам. Жесткая вода непригодна для питания паровых котлов и применения в химической технологии, а также для других технических целей, например, для затворения глин в производстве керамики или бетонных смесей в производстве железобетонных конструкций. Поэтому определение жесткости воды и ее своевременное устранение имеет большое практическое значение.

В зависимости от того, какие соли присутствуют в воде, различают **карбонатную**, или устранимую (**временную**) жесткость, $J_{\text{в}}$ и **некарбонатную (постоянную)**, $J_{\text{п}}$.

Карбонатная жесткость определяется содержанием в воде гидрокарбонатов кальция, магния и железа (II), которые при кипячении разлагаются, при этом выпадает осадок в виде накипи:



Некарбонатную жесткость воде придают хлориды и сульфаты кальция и магния: CaCl_2 , MgCl_2 , CaSO_4 , MgSO_4 и др. Эти соли при кипячении воды остаются в растворе, поэтому некарбонатную жесткость нельзя устранить кипячением воды. Ее устраняют химическим путем, например, добавлением карбоната натрия (сода) Na_2CO_3 или фосфата натрия Na_3PO_4 :



Жесткость карбонатная и некарбонатная составляют *общую жесткость* воды, J_0 :

$$J_0 = J_{\text{в}} + J_{\text{н}}$$

Общую жесткость воды определяют методом комплексометрического титрования, карбонатную – методом кислотно-основного титрования, а по разности между J_0 и $J_{\text{в}}$ определяют жесткость некарбонатную:

$$J_{\text{н}} = J_0 - J_{\text{в}}$$

Жесткость воды измеряют в ммоль/дм³ (ммоль/л).

За единицу общей жесткости воды принят один ммоль эквивалентов солей магния, кальция, содержащихся в 1 л воды.

За единицу карбонатной жесткости воды принят один ммоль эквивалентов гидрокарбонатов магния, кальция, содержащихся в 1 л воды.

В некоторых странах карбонатную жесткость воды измеряют в градусах жесткости. Один градус жесткости равен содержанию в 1 л воды 20,04 мг (масса 1 ммоль эквивалентов) иона Ca^{2+} или 12,16 мг (масса 1 ммоль эквивалентов) иона Mg^{2+} .

Кальцевую жесткость воды можно установить методами фотометрии пламени или ионометрии (потенциометрический анализ) с ионо-селективным электродом на ион кальция. Разность значений общей и кальциевой жесткости дает величину магниевой жесткости, обусловленной содержанием ионов магния в воде.

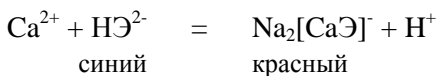
Различают природную воду *очень мягкую* с общей жесткостью до 1,5 ммоль/л; *мягкую* – от 1,5 до 4 ммоль/л; *средней жесткости* – от 4

до 8 ммоль/л; *жесткую* – от 8 до 12 ммоль/л; *очень жесткую* – свыше 12 ммоль/л.

Особой жесткостью отличается морская и океанская вода. Например, кальциевая жесткость воды в Черном море составляет 12 ммоль/л, магниевая - 53,5 ммоль/л, а общая – 65,5 ммоль/л. В Каспийском море эти величины равны 34,4; 30,0 и 66,4 ммоль/л. В океане средняя жесткость - 22,5; 108; 130,5 ммоль/л.

В соответствии с ГОСТом жесткость воды хозяйственно-питьевых водопроводов не должна превышать 7 ммоль/л.

Определение общей жесткости воды проводят титрованием ее порции стандартным раствором комплексона III (ЭДТА, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) в присутствии индикатора *эриохрома черного Т*. Индикатор эриохром черный Т представляет собой натриевую соль трехосновной сложной органической кислоты, которая при $\text{pH} = 7 - 11$ находится в растворе в виде иона с упрощенной формулой HЭ^{2-} . В отсутствие катионов металлов ионы HЭ^{2-} окрашивают воду в синий цвет. С ионами кальция и магния, входящими в состав растворенных в воде солей, ионы индикатора образуют окрашенное в красно-фиолетовый цвет комплексное соединение:



При титровании ЭДТА менее прочные комплексы индикатора разрушаются с образованием значительно более прочных бесцветных комплексонатов ЭДТА, а вытесненный индикатор окрашивает раствор в синий цвет, характерный для свободных молекул индикатора:



Для поддержания $\text{pH} = 7-11$ в ходе титриметрического определения в титруемый раствор добавляют аммиачную буферную смесь.

Количество (ммоль) эквивалентов этилендиаминтетаацетата натрия $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, израсходованного на титрование, равно количеству (ммоль) эквивалентов солей, обуславливающих общую жесткость воды, что позволяет провести ее количественную оценку.

Порядок проведения анализа

В коническую колбу вместимостью 250 см³ вносят аналитической пипеткой (или бюреткой) на 100 см³ порцию исследуемой воды (мутную воду предварительно фильтруют). Затем прибавляют 5,00 см³ аммонийной буферной смеси, приблизительно 0,01 г сухой смеси индикатора эриохрома черного Т (или индикатора кислотного хром темного синего) с сухим хлоридом калия или натрия (1:100) и сразу же титруют раствором комплексона III, молярная концентрация эквивалента которого равна 0,1 моль/л (учитывая, что раствор приготовлен из фиксанала). К концу титрования раствор комплексона III прибавляют по каплям, тщательно встряхивая смесь в колбе после добавления каждой капли. Титрование продолжают до изменения вишнево-красной окраски раствора в фиолетовую и от одной следующей капли комплексона III – в синюю (с зеленоватым оттенком при титровании в присутствии эриохрома черного Т). Определение проводят три раза, измеряя объем комплексона III, пошедший на титрование. Общую жесткость воды вычисляют по среднему значению объема комплексона III по формуле:

$$Ж_о = \frac{c(\frac{1}{2}Na_2H_2Y) \cdot V(Na_2H_2Y) \cdot 1000}{V(H_2O)},$$

где V(H₂O) – объем воды, взятый на титрование; 1000 – 1 л воды, в котором по ГОСТу определяют жесткость воды.

На основе полученных данных оценивают степень жесткости исследованной воды по критериям, приведенным выше.

2.2. Обратное титрование

РАБОТА № 9	Определение бария в растворе его соли обратным титрованием
------------	---

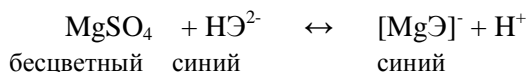
Сущность анализа

Прямое титрование бария ЭДТА затруднено тем, что соединение бария с индикатором слабо окрашено и переход окраски в конце титрования получается недостаточно четким. Поэтому для определения

бария пользуются методом обратного титрования, который заключается в том, что барий связывают в прочный комплекс, действуя избытком титрованного раствора ЭДТА, а затем остаток последнего оттитровывают раствором сульфата магния или сульфата цинка. Обе реакции полнее проходят в щелочной среде (рН = 8-10), которая создается прибавлением к раствору аммиачной буферной смеси.

В качестве индикатора применяется эриохром черный Т, дающий с ионами металлов растворимые комплексы красного цвета, которые менее устойчивы, чем комплексы тех же металлов с ЭДТА. По этой причине при добавлении индикатора к раствору, содержащему комплексонат бария $\text{Na}_2[\text{BaY}]$ и остаток трилона, комплекса бария с индикатором не образуется и раствор имеет окраску, присущую самому индикатору при данном значении рН, то есть синюю. В процессе титрования раствора остаток ЭДТА, не вступивший в реакцию с барием, образует прочный комплекс с ионами магния.

После того, как весь остаток ЭДТА прореагирует с солью магния, последняя начнет взаимодействовать с индикатором:



При этом образуется комплекс $[\text{MgЭ}]$ красного цвета. При одновременном присутствии этого комплекса и свободного индикатора HЭ синего цвета возникает фиолетовая окраска, которая свидетельствует о достижении момента эквивалентности.

Порядок проведения анализа

1. *Приготовление 0,05н. раствора $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.* Для приготовления раствора сульфата магния берут на технических весах навеску $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, необходимую для получения 250 мл:

$$\begin{aligned} m(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) &= \frac{c(\frac{1}{2}\text{MgSO}_4) \cdot M(\frac{1}{2}\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{м.к.}}}{1000} = \\ &= \frac{0,05 \cdot 123,16 \cdot 250}{1000} = 1,54\text{г} \end{aligned}$$

где $c(\frac{1}{2}\text{MgSO}_4)$ - молярная концентрация эквивалента раствора $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, моль/л; $M(\frac{1}{2}\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ - молярная масса эквивалента

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$, г/моль.

Взвешивают навеску растворяют в 250 мл дистиллированной воды и тщательно перемешивают.

2. *Установление точной концентрации раствора сульфата магния.* В колбу для титрования помещают пипетку титрованного раствора ЭДТА, добавляют 10 мл аммиачного буферного раствора ($pH = 9$), индикатор эриохром черный Т (несколько крупинок на кончике стеклянной лопаточки) и титруют раствором сульфата магния от синей окраски до фиолетовой. Фиолетовая окраска раствора получается за счет смешения синей окраски самого индикатора и красной окраски комплекса магния с индикатором, образующегося после того, как весь ЭДТА будет связан магнием в более прочный комплекс.

Титрование повторяют 2-3 раза и по средней величине объема сульфата магния, израсходованного на титрование, вычисляют концентрацию раствора по формуле:

$$c(\frac{1}{2}MgSO_4) = \frac{c(\frac{1}{2}Na_2H_2Y) \cdot V(Na_2H_2Y)}{V(MgSO_4)}$$

4. *Контрольный анализ «Определение бария в растворе его соли обратным титрованием».*

Исследуемый раствор наливают в мерную колбу объемом 100 мл, разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

В колбу для титрования отбирают пипеткой аликвотную часть раствора и добавляют пипетку титрованного раствора ЭДТА (20-25 мл). Смесь нейтрализуют раствором аммиака по универсальной индикаторной бумажке до $pH = 8-10$, добавляют 10 мл аммиачного буферного раствора, нагревают до кипения для завершения реакции комплексообразования и кипятят в течение 4-5 минут. После охлаждения смеси добавляют еще 10 мл аммиачного буферного раствора и индикатор эриохром черный Т на кончике стеклянной лопаточки и оттитровывают остаток ЭДТА раствором сульфата магния до перехода синей окраски в фиолетовую.

Титрование повторяют 2-3 раза, причем для каждого определения приливают одно и то же количество раствора ЭДТА. Из полученные результатов берут средний и вычисляют массу бария во всем объеме анализируемого раствора.

$$m(\text{Ba}^{2+}) = \frac{[c(\frac{1}{2}\text{Tr.Б}) \cdot V(\text{Tr.Б}) - c(\frac{1}{2}\text{MgSO}_4) \cdot V(\text{MgSO}_4)]}{1000} \times \frac{M(\frac{1}{2}\text{Ba}) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{пип}}},$$

где $c(\frac{1}{2}\text{Tr.Б})$ - молярная концентрация эквивалента ЭДТА, моль/л; $V(\text{Tr.Б})$ - объем раствора ЭДТА, приливаемый к анализируемой пробе, мл; $c(\frac{1}{2}\text{MgSO}_4)$ - молярная концентрация эквивалента MgSO_4 , моль/л; $V(\text{MgSO}_4)$ - объем раствора MgSO_4 , затраченный на титрование остатка ЭДТА мл; $V_{\text{пип}}$ - объем пипетки, мл; $V_{\text{м.к.}}$ - объем мерной колбы, в которой разбавлялся анализируемый раствор, мл; $M(\frac{1}{2}\text{Ba})$ - молярная масса эквивалента бария, г/моль.

5. *Контрольный анализ «Определение алюминия, никеля и свинца обратным титрованием с применением салициловой кислоты».*

Алюминий, никель, кадмий, цинк и свинец образуют в буферных растворах с ацетатом аммония (рН = 5-6) более устойчивые комплексные соединения с ЭДТА, чем катионы железа. Если смешать растворы перечисленных ионов с ЭДТА, то избыток последнего можно затем определить путем титрования его раствором хлорного железа в присутствии салициловой кислоты в качестве индикатора.

Порядок проведения анализа

В колбу для титрования помещают пипетку исследуемого раствора и пипетку титрованного раствора ЭДТА (20-25 мл). Прибавляют 2-3 капли индикатора метилового красного и, нейтрализовав раствор аммиаком до перехода окраски в желтый цвет, добавляют еще 3 капли аммиака в избытке. В нейтрализованный раствор вводят 3 г ацетата аммония, 0,2 г салициловой кислоты и тщательно перемешивают до растворения солей.

Избыток ЭДТА титруют раствором хлорного железа до устойчивого в течение короткого времени буро-красного цвета раствора.

Титрование повторяют 2-3 раза, приливая для каждого определения одинаковое количество раствора ЭДТА. Из полученных результатов берут среднее значение и вычисляют содержание определяемого элемента по формуле (аналогично Ba^{2+}), причем для 3-х-валентного алюминия увеличивают объем ЭДТА в 1,5 раза.

2.3. Титрование по методу вытеснения

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10	Определение марганца и свинца с применением эриохрома черного Т
--------------------------	--

Сущность анализа

Ионы магния дают с комплексонам менее устойчивое соединение, чем подавляющее большинство других катионов. Поэтому при добавлении исследуемого раствора к раствору комплексоната магния происходит вытеснение магния определяемым катионом, причем количество выделившегося магния эквивалентно количеству определяемого катиона. Выделившийся магний титруют раствором ЭДТА в присутствии эриохрома черного Т в качестве индикатора.

Порядок проведения анализа

В колбу для титрования помещают 40 мл раствора комплексоната магния, пипетку исследуемого раствора и 10 мл аммиачного раствора ($\text{pH} = 8 - 10$). Смесь нагревают до кипения, охлаждают на воздухе и прибавляют индикатора эриохрома черного Т до получения розовой окраски раствора. Медленно титруют пробу раствором ЭДТА до изменения окраски в голубую (без сиреневого оттенка). Повторив титрование 2-3 раза, из полученных результатов берут среднее значение и вычисляют процентное содержание определяемого катиона в анализируемой соли по формуле:

$$Kt, \% = \frac{c(\frac{1}{2} \text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) \cdot M(\frac{1}{2} Kt) \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot 100}{V_{\text{пип}} \cdot m_{\text{нав}} \cdot 1000}$$

где $c(\frac{1}{2}\text{Тр.Б})$ - молярная концентрация эквивалента ЭДТА; $V(\text{ЭДТА})$ - объем раствора ЭДТА, затраченный на титрование, мл; $V_{\text{м.к.}}$ - вместимость мерной колбы, в которой растворялась навеска анализируемой соли, мл; $V_{\text{пип}}$ - вместимость пипетки, мл; $M(\frac{1}{2} Kt)$ - молярная масса эквивалента определяемого катиона; $m_{\text{нав}}$ - навеска анализируемой соли, г.

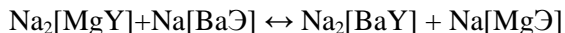
2.4. Заместительное титрование

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11	Комплексометрическое определение анионов в водном растворе
--------------------------	---

Сущность анализа

Заместительный (косвенный) метод определения анионов (SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) в растворе заключается в том, что они осаждают прибавлением избытка титрованного раствора хлорида бария. Затем, не отфильтровывая осадка сульфата бария, оттитровывают остаток ионов бария раствором ЭДТА.

Поскольку ион бария образует с эриохромом черным Т малоустойчивое и слабоокрашенное комплексное соединение, то переход окраски раствора в процессе титрования недостаточно резок, что затрудняет определение конечной точки титрования. Если, однако, в растворе присутствуют ионы магния и содержание их более чем в два раза превышает содержание бария, то равновесие в реакции



сдвигается вправо, в результате чего последними титруются не ионы $[\text{BaЭ}]$, а сильноокрашенные ионы $[\text{MgЭ}]$ и переход окраски в конце титрования вполне отчетлив. Для указанного сдвига равновесия к анализируемому раствору необходимо добавлять ионы магния в виде раствора хлорида магния, который вводят в титрованный раствор хлористого бария, используемый для осаждения сульфат-ионов.

Порядок проведения анализа

1. *Приготовление 0,1н. раствора $\text{BaCl}_2 + \text{MgCl}_2$.* Для приготовления 250 мл раствора на технических весах отвешивают 1,3 г $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 1,5 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Соли растворяют в 250 мл дистиллированной воды и полученный раствор тщательно перемешивают.

2. *Установление точной концентрации раствора солей бария и магния.* В колбу для титрования помещают пипетку приготовленного раствора солей бария и магния, добавляют 5 мл аммиачного буферного раствора ($\text{pH} = 9-10$), индикатор эриохром черный Т до розовой ок-

раски и титруют раствором ЭДТА до перехода окраски в голубую (без фиолетового оттенка). Титрование повторяют 2-3 раза и по среднему значению объема раствора ЭДТА, израсходованного на титрование, вычисляют концентрацию раствора солей бария и магния по формуле:

$$c(\frac{1}{2}Ba + \frac{1}{2}Mg) = \frac{c(\frac{1}{2}Tp.Б) \cdot V(Tp.Б)}{V(Mg + Ba)}.$$

3. *Контрольный анализ «Определение сульфат-ионов в водном растворе».* Исследуемый раствор помещают в мерную колбу объемом 100 мл, разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

В колбу для титрования помещают пипетку анализируемого раствора, добавляют 5-10 мл 2М раствор HCl, разбавляют водой до объема 50 мл и нагревают до кипения. Затем пипеткой вводят 10-15 мл титрованного раствора солей бария и магния (в зависимости от содержания сульфат-ионов), кипятят смесь в течение 10 мин и охлаждают на воздухе. Охлажденный до комнатной температуры раствор нейтрализуют концентрированным раствором аммиака по универсальной индикаторной бумажке до pH=8-10, добавляют 5 мл аммиачного буферного раствора, индикатор эриохром черный Т до розовой окраски и титруют раствором ЭДТА до перехода окраски в голубую (без фиолетового оттенка). Титрование повторяют 2-3 раза, из полученных результатов берут среднее и вычисляют массу сульфат-ионов во всем объеме анализируемого раствора:

$$m(SO_4^{2-}) = \frac{[c(\frac{1}{2}Ba + \frac{1}{2}Mg) \cdot V(Ba + Mg) - c(\frac{1}{2}ЭДТА) \cdot V(ЭДТА)]}{1000} \times \frac{M(\frac{1}{2}SO_4^{2-}) \cdot V_{м.к.}}{V_{пип}},$$

где $c(\frac{1}{2}Ba + \frac{1}{2}Mg)$ - молярная концентрация эквивалента раствора $BaCl_2 + MgCl_2$, моль/л; $V(Ba + Mg)$ - объем раствора $BaCl_2 + MgCl_2$, приливаемый к анализируемой пробе, мл; $c(\frac{1}{2}ЭДТА)$ - молярная концентрация эквивалента раствора ЭДТА, моль/л; $V(ЭДТА)$ - объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование, мл; $V_{пип}$ - объем пипетки, мл; $V_{м.к.}$ - объем мерной колбы, в которой разбавлялся анализируемый раствор, мл; $M(\frac{1}{2}SO_4^{2-})$ - молярная масса эквивалента SO_4^{2-} , г/моль.

4. *Контрольный анализ «Определение фосфат-ионов в водном растворе».*

Первый вариант. Фосфат-ионы осаждаются избытком титрован-

ного раствора соли магния в аммиачной среде в виде магний-аммоний-фосфата $MgNH_4PO_4$. После отделения осадка в фильтрате определяют остаток ионов магния прямым титрованием раствора трилоном Б в присутствии индикатора эриохрома черного Т.

Ход анализа

В колбу для титрования помещают пипетку исследуемого раствора, добавляют 5 мл 2М раствор HCl и помещают пипетку титрованного раствора сульфата магния (20 - 25 мл). Смесь нагревают до кипения и в кипящий раствор по каплям, медленно, приливают концентрированный раствор аммиака. После того как количество образующегося осадка перестанет увеличиваться, вносят небольшой избыток раствора аммиака (до появления слабого запаха) и дают смеси постоять 15-20 ч при комнатной температуре. Затем осадок отфильтровывают через плотный фильтр (синюю или белую ленту) и промывают раствором аммиака до отрицательной реакции на ион хлора (проба 1%-ным раствором азотно-кислого серебра, подкисленным азотной кислотой), присоединяя промывные воды к фильтрату. (Промытый осадок магний-аммоний-фосфата можно использовать для определения фосфата по второму варианту).

Фильтрат и промывные воды упаривают до объема 50 мл, проверяют среду раствора по универсальной индикаторной бумажке (рН раствора должен быть в пределах 8-10), добавляют 10 мл аммиачного буферного раствора, вводят индикатор эриохром черный Т до получения розовой окраски, титруют раствором ЭДТА до изменения окраски в голубую.

Процентное содержание фосфат-иона в анализируемой соли вычисляют по формуле:

$$m(PO_4^{3-}) = \frac{[c(\frac{1}{2}MgSO_4) \cdot V(MgSO_4) - c(\frac{1}{2}ЭДТА) \cdot V(ЭДТА)]}{1000} \times \frac{M(\frac{1}{2}PO_4^{3-}) \cdot V_{м.к.} \cdot 100}{V_{пип.} \cdot V_{нав.}}$$

где $c(\frac{1}{2}MgSO_4)$ – молярная концентрация эквивалента сульфата магния; $V(MgSO_4)$ – объем раствора сульфата магния, введенный для осаждения фосфат-иона, мл; $c(\frac{1}{2}ЭДТА)$ – молярная концентрация эквивалента ЭДТА; $V(ЭДТА)$ – объем раствора ЭДТА, затраченный на титрование остатка сульфата магния, мл; $M(\frac{1}{2}PO_4^{3-})$ – молярная масса эквивалента фосфат-иона, г/моль; $V_{пип.}$ – объем пипетки (объем аликвотной части анализируемого раствора), мл; $V_{м.к.}$ – объем мерной колбы, в которой растворялась навеска анализируемой соли, мл; $m_{нав.}$ – навеска

анализируемой соли, г.

Второй вариант. Фосфат-ионы также осаждаются в виде магний-аммоний-фосфата. Выделенный осадок растворяют в кислоте, прибавляют избыток титрованного раствора ЭДТА, остаток которого после нейтрализации раствора и добавки буферной смеси обратно оттитровывают раствором сульфата магния в присутствии индикатора эриохрома черного Т.

Прямое титрование ионов магния после растворения осадка $MgNH_4PO_4$ выполнить нельзя, так как при нейтрализации полученного раствора перед титрованием снова произойдет выделение осадка.

Порядок проведения анализа

В колбу для титрования помещают пипетку исследуемого раствора, добавляют 5 мл HCl ($c(HCl)=2$ моль/л), 5-10 мл $MgSO_4$ ($c(MgSO_4)=0,5$ моль/л), разбавляют раствор до объема 50 мл и нагревают до кипения.

В кипящий раствор медленно, по каплям, приливают концентрированный раствор аммиака до появления слабого запаха и дают смеси постоять 15-20 ч при комнатной температуре.

Осадок отфильтровывают через плотный фильтр (синюю или белую ленту) и промывают 1М раствором NH_4OH до отрицательной реакции на ион хлора (проба 1%-ным раствором азотнокислого серебра, подкисленным азотной кислотой), по возможности не перенося осадок на фильтр.

Воронку с осадком помещают над колбой, в которой проводилось осаждение, и растворяют осадок на фильтре в 25-30 мл горячим 2М раствором HCl . Затем тщательно промывают фильтр 50-60 мл горячей воды, присоединяя промывную воду к кислому раствору. После этого в полученный раствор пипетку титрованного ЭДТА (20-25 мл), смесь нейтрализуют 1М раствором $NaOH$ до $pH=8-10$ по универсальной индикаторной бумажке, приливают 10 мл аммиачного буферного раствора, добавляют индикатор эриохром черный Т до получения синей окраски раствора, и оттитровывают остаток ЭДТА раствором сульфата магния до перехода синей окраски в фиолетовую.

Процентное содержание фосфат-иона в анализируемой соли вычисляют по формуле определения сульфат-ионов по первому варианту.

Контрольные вопросы

1. В чем сущность метода комплексонометрического титрования?
2. Какими свойствами обладает этилендиаминтетраацетат динатрия (ЭДТА)? Приведите структурную формулу ЭДТА.
3. Напишите реакции комплексообразования ЭДТА с одно-, двух-, трех- и четырехзарядными ионами металлов.
4. Что называют дентатностью лиганда? Какова дентатность ЭДТА?
5. Хелатный эффект. Свойства хелатов и их применение в аналитической химии.
6. Какие соединения называют комплексонами? В чем их преимущество перед неорганическими комплексообразователями?
7. Какими свойствами молекул ЭДТУ и ЭДТА объясняется их способность к комплексообразованию?
8. Зависит ли соотношение металл-лиганд в комплексонах от валентности металла?
9. Определите эквивалент ЭДТА и цинка в реакции комплексообразования.
10. Назовите факторы влияющие на величину скачка титрования на кривой комплексонометрического титрования.
11. Почему комплексонометрическое титрование проводят в присутствии буферного раствора?
12. В каких координатах строят кривые комплексонометрического титрования?
13. Какие способы определения КТТ в комплексонометрии?
14. Какие соединения называют металл-индикаторами? Напишите структурную формулу эриохрома черного Т.
15. Каким требованиям должен отвечать металл-индикатор?
16. Напишите уравнения химических реакций, происходящих при титровании ионов Ca^{2+} раствором ЭДТА в присутствии эриохрома черного Т до начала титрования, до ТЭ и в ТЭ. Укажите окраску титруемого раствора в каждый из этих моментов титрования объясните ее.
17. Сформулируйте правила выбора металл-индикатора по ТКТ.
18. В каких случаях комплексонометрии применяют прямое, обратное и заместительное титрование. Приведите примеры.
19. Как проводят комплексонометрическое определение анионов? Например, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аналитическая химия. В 2ч. Ч.1. Химические методы анализа: Практикум. / В.В. Слепушкин, Б.М. Стифатов, Ю.В. Рублинецкая, Е.Ю. Мощенская. Самара: Самар. гос. тех. ун-т, 2011.-232 с. ISBN 978-5-7964-1461-3.
2. Аналитическая химия. В 3 т. Т. 1. Методы идентификации определения веществ: учеб. для студ. высш. учеб. заведений / [А.А. Блюстин и др.]; под ред. Л.Н. Москвина. – М.: Издательский центр «Академия», 2008.
3. Алексеев В.Н. Количественный анализ. - М.: Изд-во «Альянс», 2007.
4. Коренман Я.И. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов: В 4-х кн. - Кн.2. Титриметрические методы анализа. – М.: КолосС, 2005. – 288 с.
5. Химические методы анализа / Под ред. О.М. Петрухина.- М.: Химия, 2001.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Изд. 5-е, перераб. и доп. - М.: Химия, 2004.
7. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2-х кн. Кн.1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. Кн.2. Физико-химические методы анализа: Учеб. для хим.-технол. спец. вузов. - М.: Дрофа, 2004.

КОМПЛЕКСОМЕТРИЯ

Составители *СТИФАТОВ Борис Михайлович*
РУБЛИНЕЦКАЯ Юлия Вячеславовна

Печатается в авторской редакции
Компьютерная верстка Стифатов Б.М.

Подп. в печать 16.02.17.
Формат 60x84 1/16
Усл. п. л. 1,16. Уч. – изд. л. 1,08.
Тираж 50 экз.

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Самарский государственный технический университет»
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус.

Отпечатано в типографии Самарского
государственного технического университета
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус №8.

