ЧАСТНОЕ НЕКОММЕРЧЕСКОЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ПОКРОВСКИЙ ГОРНЫЙ КОЛЛЕДЖ»

Оценка с учетом защиты

_____

« 28 » июня 2020 г

Председатель ГЭК _____

Письменная экзаменационная работа

Тема: Обработка и оформление результатов анализа.
Кислотно-основное титрование

Выполнила: Шохирева Анастасия Александровна
Руководители: Кирпиченко Марина Ивановна
Ерохина Лариса Юрьевна
Профессия: 19.01.02 Лаборант - аналитик

Подпись обучающегося

г.Зея
2020

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ	8
1 Обработка и оформление результатов анализа	8
1.1. Преимущества и недостатки пробирного анализа	8
1.2. Проведение пробирного анализа с гравиметрическим окончанием	9
1.3. Проведение пробирного анализа с атомно-абсорбционным окончанием	12
1.4. Обработка результатов измерений	14
1.5. Оформление результатов измерений	15
1.6. Контроль качества результатов атомно-абсорбционного анализа в условиях повторяемости	18
2. Кислотно-основное титрование	20
2.1. Общая характеристика метода	20
2.2. Индикаторы в методе кислотно-основное титрования	25
2.3. Техника титрования	28
2.4. Определение содержания свободной углекислоты в пробах питьевых и природных вод титриметрическим и потенциометрическим методами	30
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	34
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	35
ПРИЛОЖЕНИЕ А	36
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	39

ВВЕДЕНИЕ

Тема первого раздела письменной экзаменационной работы: «Обработка и оформление результатов анализа».

Пробирный анализ - это метод определения содержания драгоценных металлов в рудах и продуктах их переработки с использованием плавления.

К результатам содержания драгоценных металлов предъявляется ряд требований по обработке и оформлению результатов полученных измерений.

Эти требования описаны в ряде документов: ГОСТ ИСО/МЭК-17025 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий»; РМГ 76-2014 «Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа»; непосредственно в «Методике измерений массовых долей золота и серебра в пробах руд золотосодержащих и продуктов их переработки пробирным методом и массовых долей золота пробирно-атомно-абсорбционным методом» МА ИАЦ-43-2010, Иркутск 2017 г; в Руководстве по качеству и ряде других.

В настоящей работе поставлена цель - изучить требования к обработке и оформлению результатов анализа.

Задачи состоят в том, чтобы

1. Показать преимущества и недостатки пробирного анализа;
2. Изучить особенности проведения пробирного анализа с гравиметрическим окончанием, с атомно-абсорбционным окончанием;
3. Представить обработку результатов измерений;
4. Выяснить требования к оформлению результатов измерений;
5. Описать выполнение контроля качества результатов атомно-абсорбционного анализа в условиях повторяемости.

Тема второго раздела: « Кислотно-основное титрование»

Титриметрический (объёмный) анализ является одним из важнейших видов количественного анализа. Его основными достоинствами являются точность, быстрота исполнения и возможность применения для определения самых разнообразных веществ. Определение содержания вещества в титриметрическом анализе осуществляется в результате проведения реакции точно известного количества одного вещества с неизвестным количеством другого, с последующим расчётом количества определяемого вещества по уравнению реакции. Реакция, которая при этом протекает должна быть стехиометрической, т.е. вещества должны реагировать строго количественно, согласно коэффициентам в уравнении. Только при соблюдении этого условия реакция может быть использована для количественного анализа.

Актуальность данной работы заключается в том, что кислотно-основное титрование имеет широкое применение, в частности для:

- определения кислотности пищевых продуктов и лекарственных веществ (алкалиметрическое титрование водных растворов с индикатором фенолфталеином);
- определения кислотности нефтепродуктов (алкалиметрическое титрование неводных растворов с инструментальным контролем к.т.т.);
- определения карбонатов и гидрокарбонатов в минералах и строительных материалах (ацидиметрическое титрование водных растворов с двумя индикаторами);
- санитарно-гигиенической оценки объектов окружающей среды.

Цель раздела - раскрыть особенности проведения кислотно-основного титрования.

В соответствии с поставленной целью выделены ряд задач:

1. Проанализировать общую характеристику метода;
2. Рассмотреть индикаторы в методе кислотно-основного титрования;
3. Раскрыть технику титрования;
4. Описать выполнения работы по определению концентрации щелочи в технологических растворах.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1 Обработка и оформление результатов анализа

1.1. Преимущества и недостатки пробирного анализа

Достоинства пробирного анализа. Пробирный анализ является основным методом определения содержания золота и серебра в твердых материалах (рудах, россыпях, концентратах, хвостах обработки, штейнах, компактном металле и т.д.). Он включает комбинацию различных пиро- и гидрометаллургических операций.

Большинство методов анализа при определении драгоценных металлов оказываются неэффективными из-за неудовлетворительного предела обнаружения и применения непредставительных аналитических навесок. Пробирный анализ позволяет использовать достаточно широкие диапазоны навесок анализируемого материала (от 0,5 г до 100 г и больше), а значит имеется возможность определять содержание благородных металлов, как в богатых, так и в очень бедных продуктах, а также в рудах с неравномерным содержанием драгоценных металлов, что дает широкую возможность применения для весьма разнообразных руд и продуктов.

Отличительная особенность пробирного анализа состоит в том, что благородные металлы определяют без предварительного отделения от других компонентов, благодаря простому способу отделения золота от пустой породы за счет их возможности при высокой температуре сплавляться (тем самым концентрироваться) со свинцом. Пробирный анализ позволяет сконцентрировать благородные металлы без практических потерь, что позволяет обеспечить высокую точность результатов, и воспроизводимость при повторном анализе. Количественная ошибка при пробирном анализе не превышает 1% для материалов, содержащих 150 г/т золота и более, и 5% - для материалов, содержащих золото менее 15 г/т [9].

Выполнение пробирного анализ относительно быстро, так как имеется возможность получить результат 24 проб за 4 часа.

Недостатки пробирного анализа. Основными недостатками пробирного анализа являются: высокая трудоемкость, энергоемкость, большой расход огнеупорных материалов, зависимость результата анализа от опытности пробирера, а также использование свинца и концентрированных кислот при высоких температурах и связанная с этим высокая токсичность. [3]

Величину содержания благородных металлов в анализируемом материале определяют по взвешиванию корольков, корточек. Применяемые для взвешивания весы лабораторные специального (1) класса точности имеют точность 0,01 мг. Но даже весьма точные весы имеют минимальный предел взвешивания — 10 мкг,

соответственно, с их помощью нельзя взвесить золото, полученное при анализе пробы руды с содержанием 0,2 г/т и менее, так как масса корточки будет ниже предела чувствительности весов. При содержании золота в пробе 1 г/т масса корточек составит 50 мкг, а погрешность взвешивания — ±10 мкг, т.е. ±20%. Поэтому, при определении более низких концентраций золота используем пробирный метод с атомно-абсорбционным окончанием. [4]

1.2. Проведение пробирного анализа с гравиметрическим окончанием

Пробирный анализ позволяет анализировать большие навески, что способствует грамотному формированию представительной пробы для руд с неравномерным содержанием драгоценных металлов. Концентрирование драгоценных металлов с использованием тигельного или шерберного плавления и дальнейшее купелирование является основой пробирного анализа. В зависимости от диапазона определяемых содержаний пробирный анализ можно проводить с классическим гравиметрическим окончанием, либо с атомно-абсорбционным окончанием.

Диапазоны определения золота с использованием пробирного анализа с гравиметрическим окончанием и пробирно-атомно-абсорбционным окончанием различны.

Пробирным методом с гравиметрическим окончанием возможно определение содержания золота и серебра в диапазоне массовых долей золота от 0,2 до 500 млн $^{-1}$ (г/т) и серебра от 5,0 до 10,0 млн$^{-1}$ (г/т)

Пробирный анализ с гравиметрическим окончанием включает в себя ряд операций, в результате которых взвешивают золотосеребряный королек и конечный продукт в виде золотой корточки, по массам которых вычисляют содержание золота и серебра в исследуемом образце. [5]

1. Отбор навески и шихтование. Для пробирного анализа берут тонко измельченную пробу. Чем мельче вещество, тем теснее его смесь с флюсами и тем скорее и полнее произойдут разложение и шлакование. Обычно пробу измельчают до 0,1 мм и мельче. Величина навески зависит от содержания золота. В настоящее время масса материала при анализе руды на золото обычно составляет 50 г. Раньше при анализе проб руды с низким содержанием применяли навески 100-150 г и даже больше 200, что обеспечивало получение золотосеребряного королька достаточного по величине для дальнейших операций. *Шихтование* отобранной, представительной навески, крупностью частиц менее 0,01 мм, заключается в смешивании пробы руды со пробирными реактивами (шихтой). Компоненты флюса при сравнительно низкой

температуре плавятся и образуют жидкий расплав, в котором происходят физические и химические процессы. Свинцовый глет в процесс плавки восстанавливается до металлического свинца и становится «коллекторной фазой», т.е. растворяет в себе благородные металлы. Приготовление шихты — ответственная операция. Для определения состава шихты нужно знать состав руды. Неоднородность состава шихты может приводить к погрешностям в результатах анализов.

2. Плавка (тигельная и/ или шерберная)

Тигельное плавление приготовленной шихты на черновой свинцовый сплав, называемый веркблеем; Приготовленную шихту тщательно перемешивают с измельченной пробой и помещают в плавильный тигель. Плавку проводят в специальных тигельных печах при температуре 1000°С-1100 °С до полного сплавления всего материала, образования шлака и расплава свинца. Для приготовления шихты используют смесители. В небольших печах одновременно проводят плавку 8-10 проб. Имеются также печи, в которых одновременно размещают несколько десятков тиглей. После сплавления тигли вынимают из печи, и расплав сливают в железные изложницы. Сплав свинца и благородных металлов, имеющий высокую плотность, стекает на ее дно. После того, как расплав охладится и отвердеет, его вытаскивают из изложницы. При правильном составе шихты после плавки получают два продукта: веркблей и поверх него — шлак (расположенный на конце конуса). Веркблей отбивают молотком от шлака, затем его расплющивают в кубик для удаления остатков налипшего шлака и для облегчения захвата щипцами.

Очистительное плавление веркблея (шерберование). При шерберовании примеси окисляются и переходят в шлак, а благородные металлы собираются металлическим свинцом. При этом окисляется и часть свинца, которая взаимодействуя с бурой образует шлак. Кроме того в шлак переходят имеющиеся в руде кварц, основные оксиды в виде силикатов и боратов. При этой плавке окислителем для расплавленного свинца служит кислород горячего воздуха, а для примесей – в основном, образующийся при окислении свинца его оксид – глет PbO. Оксиды металлических примесей взаимодействуют с бурой с образованием низкотемпературного шлака на основе боратов. Благородные металлы при этом коллектируются расплавом свинца, который также очищается от примесей (последние переходят в шлак). Благодаря энергичному окислению возможно полное удаление из вещества S, Sb, Zn, As, Cu, Sn; оксиды этих элементов улетучиваются, частью шлакуются глетом и бурой; в образующемся шлаке растворяются SiO_2 и другие компоненты породы, а благородные металлы переходят в металлический свинец и образуется веркблей.

3. Окислительное плавление очищенного сплава, называемое купелированием; Этот процесс заключается в извлечении благородных металлов из свинца за счет его

окисления и поглощения специальной пористой капелью. Капели делают из смеси магнезита и цемента непосредственно в лаборатории или приобретают в специализированных фирмах. Купелирование производят в муфельных печах при температурах от 950 °С до 1000°С. Выпускаются специальные печи для купелирования. При купелировании окисленный свинец в основном адсорбируется в капель, примерно 2% свинца улетучивается. Как и в стадии плавки, процесс купелирования должен проходить под наблюдением. Вид получаемого в конце процесса королька говорит о том, был ли процесс удачным. Осложнения могут возникнуть, например, при наличии теллуридов в пробе, что может привести к образованию многочисленных несферических бисеринок. Трещины в капели или появление окалины указывают на то, что купелирование прошло неудачно и др. Когда процесс завершается успешно, в капели остается маленький блестящий шарик (королек), состоящий из золота и серебра.

4. Взвешивание на пробирных весах полученного золотосеребряного королька;

В классическом пробирном анализе содержание золота и серебра в корольке определяют гравиметрически, то есть весовым методом. Сначала взвешивают весь золотосеребряный королек. Затем серебро растворяют в разбавленной азотной кислоте и оставшееся золото (золотую корточку) взвешивают повторно. Содержание серебра определяют по разнице в весе. К весам в пробирном анализе предъявляют особые требования, так как золотосеребряные корольки и золотые корточки обычно имеют очень небольшую массу. В современном пробирном анализе для плавки обычно берут пробу породы массой 50 г. Масса золота в такой пробе при рядовых содержаниях не превышает 1 мг, а чаще измеряется микрограммами.

5. Кислотное разделение суммы благородных металлов, содержащихся в корольке, после квартования Кислотное разваривание королька проводится следующим образом. Предварительно приготавливают растворы разбавленной азотной кислоты. Необходимо отметить, что азотная кислота, применяемая для разваривания королька, не должна содержать соляной кислоты, ионов хлора и оксидов азота во избежание частичного растворения золота и осаждения из растворов нерастворимого осадка хлорида серебра. Приготовленные растворы разбавленной азотной кислоты, а также дистиллированную воду нагревают, для чего стаканы с ними ставят на плитку с асбестовыми подложками. Полученный после купелирования королек благородных металлов очищают от остатков материала капелей и тонко расплющивают в пластинку в специальной углубленной наковаленке (чтобы при механической обработке не потерять сплав). Это необходимо для полного удаления остатков материала капелей и быстрого и полного растворения серебра Раскованный королек опускают в фарфоровый глазурованный тигелек, куда осторожно по смоченной стеклянной палочке заливают

предварительно нагретый раствор слабой азотной кислоты. Далее концентрацию кислоты увеличивают; Корточку *промывают, сушат прокаливают*;

6. Взвешивание на пробирных весах полученной золотой корточки.

7. Оформление и обработка результата. (Приложение А, схема1.1)[2]

1.3. Проведение пробирного анализа с атомно-абсорбционным окончанием

Пробирный анализ с атомно-абсорбционным окончанием (Приложение А, схема 1.1) дает возможность определить содержание золота в диапазоне массовых долей золота от 0,005 до 10,0 млн$^{-1}$ (г/т)

Расплющенные и взвешенные золотосеребряные корольки готовят к атомно-абсорбционному анализу.

Их помещают в градуированные мерные пробирки вместимостью 15 см^3 и прибавляют по 1,0 см^3 раствора азотной кислоты (1:1). Пробирки устанавливают в штатив, которые помещают в HotBlock, и проводят растворение серебра в течение 10-20 минут при температуре (70-80) ^{0}C.

Пробирки снимают с водяной бани, в пробирки прибавляют по 2,0 см^3 соляной кислоты и снова помещают штатив на водяную баню. Растворение золота проводят при температуре нагрева воды (70-80) ^{0}C в течение 10-20 минут.

Пробирки снимают с HotBlock и сразу добавляют в пробирки по 3,0 см^3 дистиллированной воды. Растворы золота с осадком хлорида серебра охлаждают, добавляют по 3,0 см^3 раствора соляной кислоты (1:9), доводят дистиллированной водой до метки 5см^3, 10 см^3 или 15 см^3 (в зависимости от предлагаемого содержания золота) и перемешивают. При конечном объеме 5 см^3 после добавления кислот и охлаждения раствора сразу доводят до метки дистиллированной водой. После полного осаждения раствора сразу доводят до метки дистиллированной водой. После полного осаждения хлорида серебра раствор поступает на измерение.

При выполнении измерений определений определения массовых долей золота атомно-абсорбционным методом выполняют следующих операции;

- для выполнения измерений используют спекральную линию золота с длинной волны 242,8 нм;

- после каждого анализируемого раствора распыляют в пламя раствор соляной кислоты (1:4).

Построение градуировочной характеристики проводят перед началом измерений серии подготовленной проб.

Для построения градуировочной характеристики используют фоновый раствор соляной кислоты (1:4) и растворы для градуировки. Допускается для построения

градуировочной характеристики использовать выборочно растворы, в зависимости от предполагаемого содержания золота в анализируемых пробах, но не менее трех.

Аналитический сигнал от каждого раствора для градуировки измеряют два раза в порядки возрастания концентраций. Получают среднее значение аналитического сигнала для каждого градуировочного раствора. Полученные данные обрабатывают методом наименьших квадратов.

Градуировочные характеристики получают с помощью программного обеспечения в виде линейной зависимости ($y = ax + b$: величина поглащения (у)-массовая концентрация золота в растворе для градуировки (х).

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят через каждые 10-15 проб. Образцами контроля являются один-два раствора для градуировки.

Предпочтительно, чтобы в качестве образцов для контроля были использованы растворы для градуировки с другими аттестованными значениями, отличающимися от тех, которые использовались при градуировке.

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении каждого образца для контроля следующего условия:

$|X - C| \leq K_{гр}$,

где Х- результат контрольного определения массовой концентрации золота в образце для контроля, мкг/см^3;

С- значение массовой концентрации золота в образце для контроля, мкг/см^3;

$К_{гр}$- норматив контроля градуировочной характеристики, мкг/см^3 .

Норматив контроля градуировочной характеристики ($К_{гр}$, мкг/см^3) рассчитывают по формуле:

$К_{гр}=0,05 \cdot С$

Если оба результата контрольных процедур не превышают норматив контроля, то градуировочная характеристика стабильна. Если оба результата контрольных процедур превышают норматив контроля, то делают вывод о том, что градуировочная характеристика нестабильна и строят ее заново.

Если один результат контрольной процедуры превышает норматив контроля, то необходимо повторить контрольную процедуру, если результат повторной контрольной процедуры также превышает норматив контроля, то необходимо провести повторную градуировку измерительной системы. Если результат повторной контрольной процедуры оказался меньше норматива контроля, то можно сделать вывод о том, что градуировочная характеристика стабильна. [5]

1.4. Обработка результатов измерений

Массовую долю серебра (Y) и золота (X) в г/т для пробирного метода вычисляют по формулам:

$$X=\frac{M_2 \cdot 1000}{M},$$

$$Y=\frac{(M|1-M_2-M_3)\cdot 1000}{M},$$

Где M_1 – масса золотосеребряного королька, мг;

M_2 – масса золотой корточки, мг;

M_3 – масса серебра в контрольном опыте, мг;

M – масса навески пробы, г.

Массовую долю золота (X) в млн$^{-1}$ (г/т) для пробирно-атомно-абсорбционного метода вычисляют по формуле:

$$X=\frac{C \cdot V \cdot V_1}{V_2 \cdot M},$$ где

C - значение массовой концентрации золота в анализируемом растворе, мкг/см^3;

V- объем раствора пробы, полученной после разложения навески, см^3;

V_1 – объем анализируемого раствора, см^3;

V_2- объем раствора, используемый для разведения, см^3;

M - масса навески, г.

При выполнении рядовых (рутинных) анализов за результат измерений массовой доли золота (серебра), млн$^{-1}$ (г/т) принимают результат единичного определения X (У)

При выполнении контрольных (ответственных) анализов за результат измерений массовой доли золота (серебра), млн$^{-1}$ (г/т) принимают среднее арифметическое значение $X_{ср}$ ($У_{ср}$) двух определений X_1 и X_2 ($У_1$ и $У_2$), полученных в условиях повторяемости:

$$x_{CP}=\frac{x_1 \cdot x_2}{2}\left(y_{CP}=\frac{У_1 \cdot У_2}{2}\right)$$

Для которых в условиях повторяемости выполняется неравенство:

$$|X_1 - X_2| \le r_x \quad |Y_1 - Y_2| \le r_x,$$

где r_x(r_y)- предел повторяемости для определения золота(серебра) млн$^{-1}$ (г/т)

При выполнении неравенства могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов определений и установления окончательного результата согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 или МИ 2881-2004.

В случае возможности наличия в пробе неравномерного « свободного золота» число определений, полученных в условиях повторяемости, может быть увеличено

от 2 до 6. Если расхождение между максимальным и минимальным результатами не превышает значение критического диапазона ($CR_{0,95}(n)$, млн$^{-1}$ (г/т)), то есть выполняется следующее неравенство:

$$|X_{max} - X_{min}| \le CR_{0,95}(n),$$

за результат измерений массовой доли золота принимаются среднее арифметическое значение n результатов определений.

Значение критического диапазона для условий повторяемости находятся по формуле:

$$CR_{0,95}(n) = f(n)\sigma_r,$$

где n- количество результатов измерений, полученных в условиях повторяемости;

f (n) – коэффициент критического диапазона σ_r- показатель повторяемости, млн$^{-1}$ (г/т)

При невыполнении условия $|X_{max} - X_{min}| \le CR_{0,95}(n)$ выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам и устраняют их. Если вследствие неоднородности материала пробы их устранить невозможно, выдаются все полученные результаты или их медианы.

Также при наличии в пробе неравномерного «свободного золота» можно использовать дополнительную пробоподготовку (гравитационное обогащение, мокрый просев и др.) с последующим анализом полученных фракций и расчетов значения массовой доли золота в пробе с учетом полученных значений массовых долей золота в каждой фракции.

Расхождения между результатами измерений, полученных в двух лабораториях не должно превышать предела воспоизводимости (R, млн$^{-1}$ (г/т)). Если абсолютное расхождение между результатами двух лабораторий не превышает R, эти результаты измерений считаются согласующимися, и в качестве окончательного результата используют их среднее арифметическое значение. Если предел воспроизводимости превышен, выясняют причины, приводящие к появлению неудовлетворительных результатов и устраняют их. [5]

1.5. Оформление результатов измерений

Результаты измерений регистрируют в протокол КХА, который оформляют в соответствии с требованиями ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009.

Согласно ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009 результаты оформляют протоколом испытаний, в котором указывают всю требуемую заказчиком и необходимую для толкования результатов испытаний или калибровки информацию, а также всю информацию, требуемую для используемой методики.

Если испытания или калибровку проводят для внутренних заказчиков или при наличии письменного соглашения с заказчиком, то результаты могут быть представлены в упрощенном виде. Любая информация, которая не была передана заказчику, должна быть всегда доступна в лаборатории, которая провела эти испытания и/или калибровку.

Протоколы испытаний или сертификаты о калибровке могут быть на бумажных или электронных носителях в соответствии с требованиями настоящего стандарта.

В пункте 5.10.2 Протоколы испытаний указана минимальная информация, отражаемая в протоколе

Каждый протокол испытаний должен содержать, по крайней мере, следующую информацию (если лаборатория не имеет обоснованных причин не указывать ту или иную информацию):

a) наименование документа (например, "Протокол испытаний);

b) наименование и адрес лаборатории, а также место проведения испытаний, если оно не находится по адресу лаборатории;

c) уникальную идентификацию протокола испытаний (например, серийный номер), а также идентификацию на каждой странице, чтобы обеспечить признание страницы как части протокола испытаний, и, кроме того, четкую идентификацию конца протокола испытаний;

d) наименование и адрес заказчика;

e) идентификацию используемого метода/методики;

f) описание, состояние и однозначную идентификацию объекта (объектов) испытаний или калибровки;

g) дату получения объекта (объектов), подлежащего (их) испытаниям, если это существенно для достоверности и применения результатов, а также дату(ы) проведения испытаний или калибровки;

h) ссылку на план и методы отбора образцов, используемые лабораторией или другими органами, если они имеют отношение к достоверности и применению результатов;

i) результаты испытаний с указанием (при необходимости) единиц измерений;
j) имя, должность и подпись или эквивалентную идентификацию лица (лиц), утвердившего(их) протокол испытаний;

k) при необходимости указание на то, что результаты относятся только к объектам (образцам), прошедшим испытания.

Примечание 1 - Экземпляры протоколов испытаний, выполненные на бумаге, должны иметь нумерацию страниц и указание общего числа страниц.

Примечание 2 - Лабораториям рекомендуется прилагать заявление о том, что протокол испытаний о калибровке не может быть частично воспроизведен без письменного разрешения лаборатории.

В пункте 5.10.3 Протоколы испытаний указана дополнительная информация, отражаемая в протоколе

5.10.3.1 В дополнение к требованиям, перечисленным в 5.10.2, протоколы испытаний должны, если это необходимо для толкования результатов испытаний, включать в себя:

a) отклонения, дополнения или исключения, относящиеся к методике испытаний, а также информацию о специальных условиях испытаний, таких как условия окружающей среды;

b) при необходимости указание на соответствие/несоответствие требованиям и/или техническим условиям;

c) при необходимости указание на оцененную неопределенность измерений; информация о неопределенности должна присутствовать в протоколах испытаний, если она имеет отношение к достоверности или применению результатов испытаний, если этого требует инструкция заказчика или неопределенность влияет на соответствие заданному пределу;

d) если это уместно и необходимо, мнения и толкования (см. 5.10.5);

e) дополнительную информацию, которая может быть востребована специальными методиками испытаний, заказчиками или группами заказчиков. 5.10.3.2 В дополнение к требованиям, приведенным в 5.10.2 и 5.10.3, протоколы испытаний, содержащие результаты отбора образцов, должны включать в себя, если это необходимо для толкования результатов испытаний, следующее:

a) дату отбора образцов;

b) однозначную идентификацию вещества, материала или продукции, образцы которых отбирались (включая, при необходимости, наименование производителя, обозначение модели или типа и серийные номера);

c) место, где проводился отбор проб, включая любые графики, эскизы или фотографии;

d) ссылку на используемые план и процедуры отбора образцов;

e) подробное описание условий окружающей среды во время проведения отбора образцов, которые могут повлиять на истолкование результатов испытаний;

f) ссылку на любой стандарт или другие нормативные документы и техническую документацию, касающиеся метода или процедуры отбора образцов, а также отклонения, дополнения или исключения из соответствующих нормативных документов и технической документации. [6]

Результаты определения массовых долей элемента (млн$^{-1}$ (г/т)), представляют в виде:

$$X_{ср} \pm \Delta, (У_{ср} \pm \Delta), млн^{-1} (г/т), P=0,95$$

или

$$X \pm \Delta, (У \pm \Delta), млн^{-1} (г/т), P=0,95$$

где $X_{ср}$ ($У_{ср}$) и Х(У)- результат измерений массовой доли золота (серебра), $млн^{-1}$ (г/т);

Δ- абсолютная погрешность результата измерений, $млн^{-1}$ (г/т);

Допустимо результаты измерений представляться в виде[8]:

$$X_{ср} \pm \Delta_л, (У_{ср} \pm \Delta_л), млн^{-1} (г/т), P=0,95$$

или

$$X \pm \Delta_л, (У \pm \Delta_л), млн^{-1} (г/т), P=0,95$$

При условии $\Delta_л < \Delta$, где $\Delta_л$- значение показателя точности результатов измерений (доверительные границы абсолютной погрешности измерений), установленное при реализации настоящей методики в конкретной лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Массовые доли элемента ($млн^{-1}$(г/т)) и соответствующие им характеристики погрешности и ее составляющие значения указаны в методике. [5]

1.6 Контроль качества результатов атомно-абсорбционного анализа в условиях повторяемости

Рассмотрим контроль качества результатов атомно-абсорбционного анализа в условиях повторяемости на конкретном примере.

В расчете использованы метрологические характеристики, приведенные в (Приложении А, табл. 1.1).

Расчет СКО повторяемости провела используя метод линейной интерполяции по формуле:

$$Zx = Zн + (X-Xн) \frac{Zв - Zн}{Xв - Xн},$$

где Zн, Zв – значение показателя (повторяемости, воспроизводимости или точности), соответствующее нижней и верхней границе поддиапазона массовых долей элемента, г/т;

где Х – результат определения массовой доли элемента, г/т;

$X_н$ – нижняя граница поддиапазона массовых долей элемента, г/т;

$X_в$ – верхняя граница поддиапазона массовых долей элемента, г/т;

Полученные данные и результаты обработки внесены в таблицу

№ пробы	Масса навески, г	V, $см^3$	C, $мг/дм^3$	X, г/т	$X_{ср}$, г/т	$\|X_1-X_2\|$, г/т	Предел повто-ряемости r, г/т	Оценка $\| X_1-X_2 \| \leq r$
1	50	15	0,195	0,06	0,06	0,00	0,01	Удовл.
2	50	15	0,209	0,06				

$X=\frac{C \cdot V \cdot K}{M}$,где

C- измеренная концентрация, \

V- объем пробирки,

K- коэффициент разбавления,

M- масса навески.

$X_1=\frac{0.195 \cdot 15 \cdot 1}{50}= 0,0585=0,06;$

$X_2=\frac{0.209 \cdot 15 \cdot 1}{50}= 0,0627=0,06;$

$x_{CP}=\frac{0,06 \cdot 0,06}{2}= 0,06$

$|X_1-X_2|= | 0,06-0,06|= 0,00$

Пример расчета ПРЕДЕЛА повторяемости провела используя метод линейной интерполяции по формуле:

$$Zx = Zн + (X-Xн) \frac{Zв- Zн}{Xв- Xн}, \text{ где}$$

X=0,06 г/т,

Xн= 0,05г/т,

Xв=0,10 г/т,

Zн= 0,004,

Zв= 0,007.

$$Zx = 0{,}004 + (0{,}06-0{,}05)\ \frac{0{,}007- 0{,}004}{0{,}10- 0{,}05} = 0{,}0046 = 0{,}01$$

2. Кислотно-основное титрование

2.1. Общая характеристика метода

Титриметрический метод анализа основан на введении в точно измеренный объем раствора анализируемого вещества точно отмеренного объема раствора известной концентрации - титранта. Титрант вводится до тех пор, пока анализируемое вещество полностью прореагирует с ним. Такое состояние титруемой системы называют точкой эквивалентности. Её устанавливают с помощью специальных химических индикаторов или инструментальными методами. Среди химических методов количественного анализа это - самый распространенный метод.

Основной операцией титриметрического анализа является *титрование* – постепенное смешивание веществ до полного окончания реакции. Обычно в титриметрическом анализе используются растворы веществ. В ходе титрования раствор одного вещества постепенно приливается к раствору другого вещества до тех пор, пока вещества полностью не прореагируют. Раствор, который приливают, называется *титрантом*, раствор, к которому приливается титрант, называется *титруемым раствором.* Объём титруемого раствора, который подвергается титрованию, называется *аликвотной частью* или *аликвотным объёмом* [2.1] .

Точкой эквивалентности называется момент, наступающий в ходе титрования, когда реагирующие вещества полностью прореагировали. В этот момент они находятся в эквивалентных количествах, т.е. достаточных для полного, без остатка, протекания реакции.

Для титрования применяются растворы с точно известной концентрацией, которые называются *стандартными* или *титрованными*. Различают несколько типов стандартных растворов.

Первичным стандартом называется раствор с точно известной концентрацией, приготовленный по точной навеске вещества. Вещество для приготовления первичного стандарта должно иметь определённый состав и быть

определённой степени чистоты. Содержание в нём примесей не должно превышать установленных норм.

Ввиду того, что подготовка вещества для приготовления стандартного раствора является длительным и трудоёмким процессом, химической промышленностью выпускаются т. наз. *фиксаналы*. Фиксанал представляет собой стеклянную ампулу, в которой запаяна определённая навеска вещества.

Вторичным стандартом называется раствор вещества с точно известной концентрацией, которая устанавливается по первичному стандарту. Вторичные стандарты (например, растворы $KMnO_4$, NaOH и т.д.) хранятся при тех же условиях, что и первичные стандарты, но их концентрацию периодически проверяют по стандартным растворам так называемых установочных веществ.

Типы титрования.

Различают прямое, обратное титрование и титрование заместителя.

- При прямом титровании к раствору определяемого вещества (аликвоте или навеске, титруемому веществу) добавляют небольшими порциям раствор титрант (рабочий раствор).
- При обратном титровании к раствору определяемого вещества добавляют сначала заведомый избыток специального реагента и затем титруют его остаток, не вступивший в реакцию.
- При заместительном титровании к раствору определяемого вещества добавляют сначала заведомый избыток специального реагента и затем титруют один из продуктов реакции между анализируемым веществом и добавленным реагентом.

В основе кислотно-основного титрования лежит реакция нейтрализации между кислотой и основанием. В результате реакции нейтрализации образуется соль и вода. $HAn + KtOH \rightarrow KtAn + H_2O$

В ходе такого титрования меняется значение pH раствора. Кислотно-основные реакции подходят для титриметрического анализа в наибольшей степени: они протекают по строго определенным уравнениям, без побочных процессов и с очень высокой скоростью. Взаимодействие сильных кислот с сильными основаниями приводит к высоким константам равновесия. Для обнаружения конечной точки титрования существует удобный и хорошо изученный способ - применение кислотно-основных индикаторов. Можно использовать и инструментальные методы, они особенно важны при титровании неводных, мутных или окрашенных растворов.

Метод нейтрализации включает два варианта – *ацидиметрию* (титрант – раствор сильной кислоты) и *алкалиметрию* (титрант – раствор сильного основания). Эти методы соответственно применяют для определения оснований и кислот, в том числе ионных и многопротонных. Возможность титрования сильных протолитов

определяется их концентрацией; титрование возможно, если $C_x > 10^{-4}$ М. В ходе такого титрования в водном растворе идет реакция: $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2\,H_2O$

Титрование слабых кислот и слабых оснований в водных растворах соответствует схемам:

$HA + OH^- \rightarrow H_2O$ (алкалиметрия)

$B + H_3O^+ \rightarrow HB^+ + H_2O$ (ацидиметрия)

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

Рабочими растворами метода являются:

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

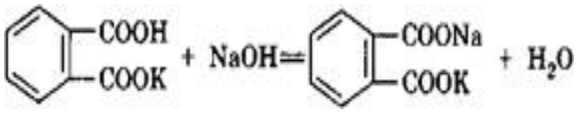
Рабочие растворы кислот устойчивы, могут храниться довольно долго. В случае HCl и других сильных кислот исходный реактив представляет собой не чистое вещество, а раствор с неточно известной концентрацией. Поэтому в методе нейтрализации вначале готовят раствор с приблизительно известной концентрацией, а потом стандартизуют его. Рабочие растворы титрантов - кислот можно приготовить как первичные стандартные растворы из фиксанала либо как вторичные стандартные растворы путем разбавления более концентрированных с последующей стандартизацией. Растворы кислот стандартизуют по безводному карбонату натрия Na_2CO_3 (соде) или по тетраборату натрия $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (буре).

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

Растворы щелочей устойчивы, но они взаимодействуют со стеклом, поэтому их рекомендуется хранить их в парафинированной или фторопластовой посуде, чтобы не допустить взаимодействия со стеклом. Необходимо учитывать, что растворы щелочей поглощают CO_2 из воздуха, при хранении их защищают с помощью трубки, заполненной негашеной или натронной известью.

Щелочи не обладают свойствами, которые позволяли бы готовить из них стандартные растворы просто по точной навеске. Так, твердые щелочи гигроскопичны и всегда содержат примеси карбонатов. Их можно приготовить как первичные стандартные растворы из фиксанала либо как вторичные стандартные растворы из кристаллических препаратов или путем разбавления более концентрированных растворов с последующей стандартизацией.

Растворы щелочей стандартизуют по гидрофталату калия. Молекула гидрофталата содержит подвижный протон и обладает свойствами слабой кислоты:



В качестве стандартов нередко используют бензойную кислоту C_6H_5COOH, щавелевую кислоту $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ и другие слабые органические кислоты (твердые, чистые устойчивые вещества) [2.3].

Раствор установочного вещества готовится такой же концентрации, как и рабочий раствор.

При ацидиметрическом титровании водных растворов в качестве титрантов используют растворы сильных кислот (HCl, реже HNO_3 или H_2SO_4). В алкалиметрии титранты - растворы NaOH или KOH.

Стандартные 0,1000 М растворы кислот и оснований в лабораториях обычно готовят из фиксаналов. Приготовленный раствор кислоты можно использовать для стандартизации раствора щелочи, и наоборот.

Реакции, которые используются в титриметрическом анализе, должны быть строго стехиометрическими, протекать достаточно быстро и по возможности при комнатной температуре.

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

1. Способом прямого титрования определяют:

- сильные и слабые кислоты, в том числе многоосновные и органические;
- сильные и слабые основания, в том числе многокислотные и органические;
- соли, образованные слабыми кислотами и/или слабыми основаниями (т. е. анионные основания и/или катионные кислоты согласно протолитической теории Бренстеда-Лоури);
- эти вещества в смеси (раздельное либо суммарное определение компонентов).

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

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

- малорастворимые в воде оксиды (CaO, MgO и др.) и карбонаты ($CaCO_3$, $BaCO_3$ и др.), которые анализируют по следующей схеме: к навеске оксида или карбоната добавляют точно отмеренный избыток стандартного раствора кислоты HCl. После завершения реакции оттитровывают остаток кислоты стандартным раствором щелочи:

$$CaCO_3 + \underset{\text{точ. изб.}}{HCl} \rightarrow CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O;$$

$$\underset{\text{ост.}}{HCl} + NaOH \xrightarrow{\text{титрование}} NaCl + H_2O;$$

- соли аммония, которые анализируют по следующей схеме: к раствору, содержащему ионы NH_4^+, добавляют точно отмеренный избыток стандартного раствора щелочи. После завершения реакции и удаления аммиака оттитровывают остаток щелочи стандартным раствором: кислоты:

$$NH_4Cl + \underset{\text{точ. изб.}}{NaOH} \rightarrow NaCl + NH_3\uparrow + H_2O;$$

$$\underset{\text{ост.}}{NaOH} + HCl \xrightarrow{\text{титрование}} NaCl + H_2O;$$

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

$$R_1COOR_2 + \underset{\text{точ. изб.}}{NaOH} \rightarrow R_1COONa + R_2OH;$$

$$\underset{\text{ост.}}{NaOH} + HCl \xrightarrow{\text{титрование}} NaCl + H_2O;$$

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

$$Ba + \underset{\text{точ. изб.}}{2HCl} \rightarrow BaCl_2 + H_2\uparrow;$$

$$\underset{\text{ост.}}{HCl} + NaOH \xrightarrow{\text{титрование}} NaCl + H_2O.$$

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

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

$$X \xrightarrow{+R} \text{кислотное вещество};$$

$$\text{кислотное вещество} + NaOH \xrightarrow{\text{титрование}} \ldots$$

или

$$X \xrightarrow{+R} \text{основное вещество};$$

$$\text{основное вещество} + HCl \xrightarrow{\text{титрование}} \ldots.$$

Используя такой подход, можно определять следующие классы веществ:

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

- катионы и анионы с использованием ионного обмена: анализируемый раствор пропускают через колонку, заполненную ионообменным материалом – ионитом. При этом для определения катионов берут катионит в водородной форме (условно R–H), в результате на выходе из колонки получается кислота, которую титруют стандартным раствором щелочи:

$$R-H + Me^+ \xleftrightarrow{\text{ионный обмен}} R-Me + \underline{\underline{H^+}};$$

$$H^+ + OH^- \xrightarrow{\text{титрование}} H_2O,$$

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

$$R-OH + An^- \xleftrightarrow{\text{ионный обмен}} R-An + \underline{\underline{OH^-}};$$

$$OH^- + H^+ \xrightarrow{\text{титрование}} H_2O.$$

К предварительному ионному обмену часто прибегают при необходимости проведения количественного анализа на содержание так называемых «неудобных» ионов.

Такие ионы не обладают химико-аналитическими свойствами, которые позволили бы легко определить их с применением химических или инструментальных методов анализа. Из катионов к ним относятся ионы щелочных металлов (Na^+, K^+ и др.), из анионов – NO_3^-, ClO_3^-, ClO_4^-, CH_3COO^- и др.;

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

$$Me^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow MeCO_3\downarrow;$$

$$MeCO_3 + \underset{\text{точ. изб.}}{HCl} \rightarrow MeCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O;$$

$$\underset{\text{ост.}}{HCl} + NaOH \xrightarrow{\text{титрование}} NaCl + H_2O.$$

2.2 Индикаторы в методе кислотно – основного титрования

Кислотно- основные индикаторы - это синтетические, органические красители, которые являются слабыми кислотами или основаниями и меняют свою окраску в зависимости от pH раствора.

Различают индикаторы обратимые и необратимые. Изменение окраски обратимых индикаторов при изменении состояния системы может быть повторено многократно (например: фенолфталеина при изменении pH среды). Необратимые индикаторы подвергаются необратимым химическим превращениям.

Индикаторы, которые вводят в исследуемый раствор, называют внутренними, в отличие от внешних, реакцию с которыми проводят вне анализируемой смеси. В последнем случае одну или несколько капель анализируемого раствора помещают на бумажку, пропитанную индикатором, или смешивают их на белой фарфоровой пластинке с каплей индикатора.

Индикаторы бывают с одной или двумя окрашенными формами; такие индикаторы называются соответственно одноцветными (фенолфталеин) и двухцветными (метиловый оранжевый).

Изменение цвета индикатора отмечается в области, который называется интервалом перехода индикатора. Индикаторы для титрования подбирают таким образом, чтобы интервал перехода окраски включал значение pH, какое должен иметь раствор в точке эквивалентности.

Кислотно-основные индикаторы изменяют свою окраску в области интервала перехода, независимо от того, достигнута или не достигнута точка эквивалентности.

Правильно выбранный индикатор изменяет окраску в области скачка титрования. Наблюдаемое при титровании резкое изменение цвета индикатора при добавлении лишь одной капли титранта связано с резким (в несколько единиц) изменением pH в области скачка. У неправильно выбранного индикатора изменение окраски может происходить задолго до наступления точки эквивалентности (в недотитрованных растворах) или после нее (в перетитрованных). При этом изменение цвета раствора не будет столь резким, как вблизи точки эквивалентности.

Важнейшие кислотно-основные индикаторы приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1. Кислотно-основные индикаторы

Индикатор	Интервал перехода ΔpH_{Ind}	Изменение окраски
Метиловый оранжевый	3.0 - 4.4	Красная - желтая
Бромкрезоловый зеленый	3.8 - 5.4	Желтая - синяя
Метиловый красный	4.2 - 6.2	Красная - желтая
Бромкрезоловый пурпурный	5.2 - 6.8	Желтая - фиолетовая
Бромтимоловый синий	6.0 - 7.6	Желтая - синяя
Феноловый красный	6.8 - 8.4	Желтая - красная
Тимоловый синий	8.0 - 9.6	Желтая - красная

Фенолфталеин	8.2 - 10.0	Бесцветная - красная

Строение и свойства индикаторов приведены в справочниках. Важнейшими характеристиками каждого кислотно-основного индикатора являются *интервал перехода* и *показатель титрования (pT*). Интервал перехода – это зона между двумя значениями pH, соответствующими границам зоны, внутри которой наблюдается смешанная окраска индикатора. Так водный раствор метилового оранжевого наблюдатель охарактеризует как чисто розовый – при pH меньше 3,1 и как чисто желтый при pH больше 4,4, а между этими граничными значениями наблюдается смешанная, розово-оранжевая окраска разных оттенков. Ширина интервала перехода обычно составляет 2 единицы pH. Экспериментально определенные интервалы перехода индикаторов в некоторых случаях меньше или больше двух единиц pH. Это, в частности, объясняется различной чувствительностью глаза к разным участкам видимой области спектра. Для одноцветных индикаторов ширина интервала зависит и от концентрации индикатора.

Зная характеристики разных индикаторов, можно теоретически обоснованно подбирать их, чтобы получить правильные результаты анализа. Придерживаются следующего правила: *интервал перехода индикатора должен лежать в области скачка на кривой титрования*.

Для титрования слабых кислот подходят индикаторы, меняющие свою окраску в слабощелочной среде (например, фенолфталеин), а для титрования слабого основания – индикаторы, меняющие окраску в слабокислой среде (например, метиловый оранжевый

Существует ещё одна характеристика каждого кислотно-основного индикатора – это *показатель титрования (*pT*)*. Так называют значение pH, при котором наблюдатель наиболее отчетливо замечает изменение окраски индикатора и именно в этот момент считает титрование законченным. Очевидно, $pT = pH_{к.т.т.}$. *Выбирая подходящий индикатор, надо стремиться к тому, чтобы величина pT была бы как можно ближе к теоретически рассчитанной величине* $pH_{т.экв.}$. Обычно значение pT близко к середине интервала перехода.

Сделать правильный выбор индикатора для титриметрического анализа можно лишь зная теорию индикаторов. Существует так называемая ионно-хромофорная теория индикаторов, объясняющая свойства таких индикаторов. Согласно ионной теории индикаторы, используемые в методе кислотно-основного титрования, – это слабые органические кислоты (или слабые органические основания), у которых недиссоциированные молекулы и образуемые ими ионы имеют различную окраску.

Индикаторы, обладающие свойством присоединять протоны, называют основными индикаторами (IndOH). Такие индикаторы диссоциируют по схеме: $IndOH + H^+ \leftrightarrows Ind^+ + H_2O$

Индикаторы, обладающие свойством отдавать протоны, называют *кислотными индикаторами* (HInd). Если упрощенно обозначить молекулы фенолфталеина через HInd, а анионы его – через Ind^-, то можно записать следующее уравнение:

$$HInd \rightleftarrows H^+ + Ind^-$$

бесцветная малиновая

Достаточно к раствору, содержащему фенолфталеин, прибавить немного щелочи, как введенные OH^--ионы станут связывать H^+-ионы с образованием малодиссоциирующих молекул H_2O. Равновесие диссоциации индикатора сместится вправо, и накопление анионов Ind^- вызовет окрашивание раствора в малиновый цвет. Наоборот, если к раствору фенолфталеина прилить несколько капель кислоты, то будет подавляться диссоциация молекул индикатора. Равновесие сместится влево, и раствор обесцветится.

Таким образом, в растворах кислотно-основных индикаторов одновременно происходят как равновесные процессы, обусловленные диссоциацией молекул, так и равновесные процессы, связанные с внутримолекулярной группировкой.

Взаимосвязь между константой диссоциации индикатора и значением pH, где происходит изменение его окраски, определяется уравнением: pH=pK± 1, т. е. интервал значений pH, в пределах которого индикатор изменяет свою окраску, простирается обычно на одну единицу pH в ту или другую сторону от величины pK индикатора. Этот интервал перехода окраски индикатора называют также областью перехода. Например, область перехода метилового оранжевого простирается от 3,1 до 4,4. При pH > 4,4 метилоранж сохраняет желтую окраску, при pH < 3,1 – розовую. Внутри этого интервала происходит изменение окраски от розового цвета до желтого.

В ходе титрования раствор титранта приливают до отчетливого изменения окраски индикатора.

Применение цветных кислотно - основных индикаторов является широко распространенным и наиболее простым, но не единственным методом определения точки эквивалентности. Наряду с цветными, используют также флуоресцентные и хемилюминесцентные индикаторы. С большим успехом применяют различные физико-химические методы: потенциометрию, кондуктометрию, фотометрию и др. Потенциометрические измерения позволяют следить за изменением pH в ходе всего процесса титрования, экспериментально получать кривую титрования и по скачку pH определять точку эквивалентности. В ходе реакции кислотно-основного взаимодействия существенно изменяется электрическая проводимость раствора поэтому во многих случаях для обнаружения точки эквивалентности используют кондуктометрические измерения.

2.3 Техника титрования

Взятие аликвотных частей является ответственной операцией в титриметрическом анализе. Набрав пипеткой определённый объём жидкости дают ему свободно вытечь в колбу. Затем на несколько секунд прикасаются кончиком пипетки к стенке колбы. Выдувать остаток раствора, который всегда остаётся в пипетке не следует. Все растворы должны иметь одинаковую температуру примерно 20^0C.

Рабочее место должно быть хорошо освещено. Под колбу, в которой производят титрование, подкладывают лист белой бумаги. Бюретка должна быть укреплена строго вертикально. Перед заполнением её 2-3 раза ополаскивают раствором титранта. После того как произведены предварительные приготовления, приступают к титрованию. Колбу с титруемым раствором вносят под бюретку и начинают приливать титрант малыми порциями, перемешивая раствор круговыми движениями колбы. От момента начала титрования и до его окончания выносить колбу из-под бюретки нельзя, т. к. при этом часть раствора может пролиться мимо колбы, что приведёт к потерям и искажению результатов анализа. Приливать титрант из бюретки следует таким образом, чтобы он непосредственно попадал в раствор, находящийся в колбе, а не стекал по стенке.

Вблизи точки эквивалентности окраска раствора начинает изменяться. В этот момент раствор нужно прибавлять по каплям. В точке эквивалентности происходит резкое изменение окраски титруемого раствора от одной капли титранта. В момент изменения окраски индикатора титрование следует прекратить и измерить объём титранта по бюретке. Если возникают сомнения в правильности определения точки эквивалентности, то нужно записать объём титранта, а затем прилить некоторое количество титранта в колбу. Если наблюдается резкое изменение окраски раствора, то записанный объём титранта считается объёмом, пошедшим на титрование. Если окраска не изменилась, продолжают приливать титрант по каплям. Титрование проводят обычно до получения не менее трёх сходящихся результатов.

Правильное определение точки эквивалентности при титровании зависит не только от выбора индикатора, но и от порядка титрования. По методу нейтрализации титруют растворы кислот растворами оснований или наоборот. Этот порядок следует учитывать при выборе индикатора (Табл. 2.2).

Таблица 2.2. Выбор индикатора в зависимости от типа титрования

Тип титрования	Скачок титрования, pH	Индикатор
Титрование сильной кислоты сильным основанием или сильного основания сильной кислоты	4,3–9,7	Метиловый оранжевый, метиловый красный, лакмус, фенолфталеин
Титрование кислоты средней	7,74–10,0	фенолфталеин,

силы сильным основанием		тимолфталеин
Титрование основания средней силы сильной кислотой	6,26–4,0	Метиловый красный, метиловый оранжевый

Например, если титруют кислоту основанием и в качестве индикатора используют метиловый оранжевый (или метиловый красный), то розовая окраска индикатора от избыточной капли щелочи должна перейти в желтую. Такое изменение окраски гораздо хуже улавливается глазом, чем переход ее из желтой в розовую. Поэтому с метиловым оранжевым (или метиловым красным) рекомендуют титровать растворы оснований растворами кислот. С фенолфталеином удобнее титровать растворы кислот растворами оснований, так как при этом бесцветный раствор становится малиновым. Следует заметить, что при использовании индикаторов для фиксирования конечной точки титрования возможно появление индикаторной ошибки. Она образуется в случае несовпадения pH раствора в точке эквивалентности и pT индикатора. Если такое несовпадение имеет место, то раствор обычно либо несколько перетитровывают, либо наоборот - недотитровывают.

Для уменьшения индикаторной ошибки титрование проводят с так называемым «свидетелем». В запасную коническую колбу (или стакан) наливают дистиллированную воду в количестве, приблизительно равном объему жидкости, получающейся в конце титрования. Прибавляют к воде столько же капель индикатора, например метилового оранжевого, сколько и к титруемому раствору, и приливают из бюретки 1-2 капли кислоты, вызывающей слабое порозовение раствора. Приготовленный таким образом «свидетель» используют в качестве образца при титровании, добиваясь, чтобы окраска анализируемого раствора и «свидетеля» была одинакова. С помощью «свидетеля» вводят также поправку в результаты титрования на прибавленный избыток кислоты, то есть из затраченного ее объема вычитают объем двух капель (≈ 0,04 мл), использованных на окрашивание индикатора в «свидетеле».

Наконец, правильное определение точки эквивалентности зависит от количества прибавленного индикатора. Опытным путем найдено, что на 10-15 мл анализируемого раствора следует брать одну каплю раствора индикатора, а на 25 мл - не более 2 капель.

Таким образом, результат объемного определения зависит не только от выбора индикатора, но также от взятого количества его и от принятого порядка титрования [2.2].

2.4. Определение содержания свободной углекислоты в пробах питьевых и природных вод титриметрическим и потенциометрическим методами

Метод определения содержания свободной углекислоты включает три этапа:
1) определение общей кислотности;
2) определение свободной кислотности;
3) определение кислотности, обусловленной слабыми нелетучими кислотами [2.4].

1. Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы

Термометр стеклянный лабораторный по ГОСТ 28498 с ценой деления 2 °С, с диапазоном измерений от 0 до 100 °С.

РН-метр с погрешностью измерения не более ±0,1 ед. pH.

Бюретка 25 $см^3$

Пипетки 100,00; 10,00 $см^3$

Электроплитки с закрытой спиралью

Колбы конические вместимостью 250 см3.

Стаканы химические

Натрия гидроокись 0,1н

Натрия гидроокись 40 %

Соляная кислота 0,1н

Фенолфталеин (индикатор),

Метиловый оранжевый (индикатор)

Буферные растворы с pH=4,01; pH=6,86, pH=9,18.

Мерный цилиндр вместимостью 100 $см^3$.

2 Подготовка к выполнению измерений

2.1 Подготовка оборудования к работе

Провести калибровку прибора по двум буферным растворам, третий раствор – контрольный

2.2 Установление поправочных коэффициентов растворов гидроксида натрия

В коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ наливают 70÷80 $см^3$ дистиллированной воды, 10 $см^3$ соляной кислоты (VHCl), $см^3$, добавляют 3 - 5 капель раствора фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия, (V(NaOH)), $см^3$, до бледно-розового окрашивания, не исчезающего в течение 10÷30 секунд. Титрование, повторяют 3 раза. Из полученных результатов берут среднее. Поправочный коэффициент раствора гидроксида натрия вычисляют по формуле:

$$K= V(HCl)/V(NaOH)$$

Значение поправочного коэффициента должно быть равным (1,00 ± 0,03). Если поправочный коэффициент выходит из указанных пределов, то раствор гидроксида натрия, соответственно, укрепляют или разбавляют.

3. Выполнение измерений

3.1 Определение общей кислотности

В коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ помещают пипеткой 100 $см^3$ исследуемой пробы (Приложение Б, рис.1), добавляют 5÷10 капель раствора фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия (Приложение Б, рис.2) , до появления слабо розовой окраски, не исчезающей в течение 2÷3 мин (Приложение Б, рис.3). Если при добавлении фенолфталеина к исследуемой пробе раствор сразу приобретает розовую окраску, отмечают, что углекислота отсутствует.

При необходимости определение общей кислотности повторяют следующим образом: в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ помещают 5 ÷ 10 капель раствора фенолфталеина, почти весь объем титрованного раствора гидроксида натрия, затем 100 $см^3$ исследуемой пробы, после чего дотитровывают по каплям до устойчивого розового окрашивания, либо до pH (8,3± 0,1) при потенциометрическом титровании.

Конечную точку титрования определить потенциометрически, проводя титрование до получения устойчивого значения pH = (8,3 ± 0,1) (Приложение Б, рис.4).

3.2 Определение свободной кислотности

В коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ помещают пипеткой 100 $см^3$ исследуемой воды, добавляют 3 капли раствора метилового оранжевого и титруют раствором гидроксида натрия, до перехода окраски в золотисто-розовую.

Конечную точку титрования определить потенциометрически, проводя титрование до получения устойчивого значения pH = (4,5 ± 0,1).

Если при добавлении раствора метилового оранжевого к исследуемой пробе раствор становится желтым, отмечают, что свободная кислотность отсутствует (значение содержания свободной кислотности равно нулю).

3.3 Определение кислотности, обусловленной слабыми нелетучими кислотами

Оттитрованную по 3.2 пробу воды кипятят в течение 2 мин для удаления свободной двуокиси углерода, быстро охлаждают, добавляют 5 ÷ 10 капель раствора фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия, до появления устойчивого слабо-розового окрашивания. Конечную точку титрования определить потенциометрически, проводя титрование до получения устойчивого значения pH = (8,3 ± 0,1).

4. Вычисление результатов измерений

4.1 Значение общей кислотности, Соб ммоль/$дм^3$, вычисляют по формуле:

$Соб=(С×К×V_Т(об)×1000)/V$,

где С - молярная концентрация раствора гидроксида натрия, моль/$дм^3$;

K - поправочный коэффициент раствора гидроксида натрия;

$V_Т$об - объем раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование, см^3;

1000 - коэффициент массового пересчета;

V - объем пробы, взятой для определения, см^3.

4.2 Значение свободной кислотности, Ссв, ммоль/дм^3, вычисляют по формуле:

$C_св=(C×K×V_Т(св)×1000)/V$,

где С - молярная концентрация раствора гидроксида натрия, моль/дм^3;

K - поправочный коэффициент раствора гидроксида натрия;

$V_Т$св - объем раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование, см^3;

1000 - коэффициент массового пересчета;

V - объем пробы, взятой для определения, см^3.

4.3 Значение кислотности, обусловленной слабыми нелетучими кислотами, Сснк, ммоль/дм^3, вычисляют по формуле:

$C_снк=(C×K×V_Т(снк)×1000)/V$,

где С - молярная концентрация раствора гидроксида натрия, моль/дм^3;

K - поправочный коэффициент раствора гидроксида натрия;

$V_Т$снк - объем раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование, см^3;

1000 - коэффициент массового пересчета;

V - объем пробы, взятой для определения, см^3.

4.4 Значение содержания свободной углекислоты, у, мг/дм^3, вычисляют по формуле:

$у= 44×(Соб – Ссв - Сснк)$,

где 44 - коэффициент пересчета.

4.5 При необходимости проверки приемлемости результатов измерения в условиях повторяемости получают два результата измерений содержания свободной углекислоты в пробах природных и питьевых вод по разделу 3 в условиях повторяемости.

Проверяют приемлемость результатов измерений, сравнивания расхождение между ними с пределом повторяемости (r для n = 2, таблица 1). Если полученное значение расхождения не превышает предела повторяемости, то за результат измерений содержания свободной углекислоты в пробе принимают среднее из двух полученных значений.

5. Оформление и представление результатов измерений

Проверка на сходимость результатов

(У1-У2))*100% /У ср≤ r

Результаты измерений содержания свободной углекислоты в анализируемой пробе представляют в виде:

Уср ± Δ, мг/дм^3,

где Δ - погрешность измерения: $\Delta=(\sigma)\times0,01\times У$,

где σ– стандартное отклонение повторяемости % из таблицы 1.

Таблица 1

Диапазон измерений содержания свободной углекислоты, мг/дм^3	Стандартное отклонение повторяемости σ,%	Предел повторяемости r.% (n=2)
От 5 до 300 включ.	9	25

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обработка и оформление результатов анализа является неотъемлемой частью любого количественного анализа.

В настоящей работе я изучила требования к обработке и оформлению результатов пробирного анализа с классическим гравиметрическим окончанием и с атомно-абсорбционным окончанием. Мною рассмотрены преимущества и недостатки пробирного анализа; изучены особенности проведения пробирного анализа с гравиметрическим окончанием, с атомно-абсорбционным окончанием; обработка результатов измерений; требования к оформлению результатов измерений, также описано выполнение контроля качества результатов атомно-абсорбционного анализа в условиях повторяемости на конкретном примере.

Количественное определение компонентов в сложных смесях осуществляется с использованием химических, физических и физико-химических методов. Преимущества имеют химические методы, так как эти методы являются абсолютными, они не требуют использования стандартных образцов. Титриметрия относится к химическим методам анализа.

В титриметрии одной из основных операций является операция по измерению объема стандартного раствора при котором используется бюретка и измерение объёма аликвоты анализируемого раствора с помощью пипетки. Фиксирование точки конца титрования проводят обычно не инструментально, а визуально с помощью индикаторов.

Химические методы являются экономически обоснованными и не требуют дорогостоящего оборудования.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Раздел 1.

1. ГОСТ ИСО/МЭК-17025 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий
2. Жучков А. М. Пробирный анализ. Методы определения благородных металлов в сухих сыпучих пробах: учеб. Пособие.- Иркутск: ИрГТУ, 2000.- 82 с.;
3. Житенко Л.П. Пробирный анализ анализа [Электронный ресурс]. - режим доступа: https://bigenc.ru/chemistry/text/3178459
4. Маякова Т.И. Пробирный анализ: от древнего мира до наших времен анализа [Электронный ресурс]. - режим доступа: https://zolotodb.ru/article/10064
5. Методика измерений массовых долей золота и серебра в пробах руд золотосодержащих и продуктов их переработки пробирным методом и массовых долей золота пробирно-атомно-абсорбционным методом» МА ИАЦ-43-2010, Иркутск 2017 г.
6. ОСТ 41-08-214-82. Управление качеством аналитической работы. Оперативный лабораторный контроль воспроизводимости результатов количественных анализов минерального сырья. М.: ВИМС, 1982.
7. Пробирный анализ руд: курс лекций / Л. П. Панова ; М-во образования и науки Рос. Федерации, ГОУ ВПО БГПУ. - Благовещенск: Изд-во БГПУ, 2010. - 167 с.;
8. РМГ 76-2014 Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.
9. Швецов В.А. Пробирный анализ при разведке золоторудных месторождений Диссертация, Камчатский ГТУ

Раздел 2.

1. Аналитическая химия: учебник для студ. учреждений сред. проф. образования / [Ю.М. Глубоков, В.А. Головачева и др.] под ред. А.А. Ищенко. – 12-е изд., стер. – М.: Издательский центр «Академия», 2017. – 464 с.

2. Борисов, А.Н. Аналитическая химия. Расчеты в количественном анализе: учебник и практикум для СПО/ А.Н. Борисов, И.Ю. Тихомирова. – 2-е изд. испр. и доп. – М.: Издательство Юрайт, 2019. – 119 с.
3. ГОСТ 25794. 1 -83. Методы приготовления титрованных растворов для кислотно-основного титрования.
4. ЦВ 1.01.17-2004. ФР.1.31.2005.01580. КАЧЕСТВО ВОДЫ. Методика выполнения измерений содержания свободной углекислоты в пробах питьевых и природных вод. Титриметрический метод. Санкт-Петербург, 2005

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Схема 1.1.
Схема пробирного анализа



Взвешивание корточки

Раствор, содержащий золото

ААА

Обработка результатов

Обработка результатов

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица 1.1- Массовая доля элемента (млн$^{-1}$ (г/т)), значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности методики

Массовая доля элемента млн$^{-1}$ (г/т)	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение повторяемости) При n=2 $\sigma_{R,\square}$ млн$^{-1}$ (г/т)	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение воспроизводимости) При n=1 $\sigma_{R,\square}$ млн$^{-1}$ (г/т)	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение воспроизводимости) При n=2 $\sigma_{R,\square}$ млн$^{-1}$ (г/т)	Показатель точности (границы погрешности при доверительной вероятности) При n=1 $\Delta_{,\square}$ млн$^{-1}$ (г/т)	Показатель точности (границы погрешности при доверительной вероятности) При n=2 $\Delta_{,\square}$ млн$^{-1}$ (г/т)
Массовая доля золота, млн$^{-1}$ (г/т) (пробирный метод)					
0,20	0,03	0,05	0,045	0,10	0,09
0,50	0,05	0,09	0,083	0,18	0,16
1,00	0,09	0,13	0,11	0,25	0,22
2,0	0,14	0,22	0,20	0,4	0,39
5,0	0,36	0,54	0,48	1,1	0,9
10,0	0,43	0,65	0,57	1,3	1,1
20,0	0,64	0,87	0,74	1,7	1,5
50,0	1,3	1,8	1,5	3,6	2,9
100	2,2	3,2	2,8	7	6
200	3,6	5,0	4,3	10	8
500	6,5	9,0	7,7	18	15
Массовая доля золота, млн$^{-1}$ (г/т) (пробирно-атомно-абсорбционный метод)					
0,005	0,0009	0,0012	0,0010	0,003	0,002
0,020	0,0011	0,0039	0,0038	0,007	0,007
0,05	0,004	0,011	0,011	0,02	0,02
0,10	0,007	0,014	0,013	0,03	0,03
0,20	0,018	0,03	0,027	0,06	0,05
0,50	0,03	0,06	0,056	0,12	0,11
1,00	0,05	0,11	0,10	0,22	0,20
2,00	0,13	0,18	0,15	0,36	0,29
5,0	0,22	0,36	0,32	0,7	0,6
10,0	0,43	0,58	0,49	1,1	1,0
Массовая доля серебра, млн$^{-1}$ (г/т) (пробирный метод)					

5,0	0,5	0,9	0,83	1,8	1,6
10,0	0,7	1,3	1,2	2,6	2,4
20,0	1,1	1,7	1,5	3,4	2,9
50,0	1,8	2,9	2,6	5,8	5,1
100	3,2	5,4	4,9	11	10
200	4,7	7,2	6,4	14	13
500	8,3	11	9,3	22	18
1000	14	18	15	36	29
2000	23	31	26	62	51
5000	54	72	61	144	120
10000	90	140	124	280	243
20000	181	279	248	732	486

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица 1.2 Коэффициенты критического диапазона при доверительной вероятности P= 0,95

Количество параллельных результатов, n	Коэффициент критического диапазона, f(n)
3	3,3
4	3,6
5	3,9
6	4,0

ПРИЛОЖЕНИЕ Б



Рис. 1. Отбор аликвоты воды



Рис. 2. Подготовка бюретки



Рис. 3. Проведение индикаторного титрования



Рис. 4. Подготовка к потенциометрическому титрованию