

Документ подписан простой электронной подписью  
Информация о владельце:  
ФИО: Смирнов Сергей Николаевич  
Должность: врио ректора  
Дата подписания: 02.10.2024 09:09:30  
Уникальный программный ключ:  
69e375c64f7e975d4e8830e7b4fcc2ad1bf35f08

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»



Утверждаю:

руководитель ООП

 Никольский В.М.

27 мая 2024 г.

Рабочая программа дисциплины (с аннотацией)  
Органические растворители в химическом анализе

Направление подготовки

04.04.01 Химия

Направленность (профиль)

Аналитическая химия

Для студентов 1 курса очной формы обучения

Составитель: д.х.н., профессор Алексеев В.Г.

Тверь, 2023

## **I. Аннотация**

### **1. Цель и задачи дисциплины**

Целью освоения дисциплины является: обучение студентов применению неводных и смешанных растворителей в химическом анализе.

Задачами освоения дисциплины являются:

- расширить представления о растворении как физико-химическом процессе взаимодействия вещества и растворителя, природе кислотно-основных свойств веществ, природе координационной связи;
- дать знания о неводных растворах, их свойствах, областях применения, современном состоянии химии неводных растворов;
- научить студентов использовать неводные растворители для анализа веществ и смесей, не поддающихся анализу в водном растворе.

### **2. Место дисциплины в структуре ООП**

Дисциплина «Органические растворители в химическом анализе» входит в Элективные дисциплины 4 обязательной части Блока 1. «Дисциплины» учебного плана.

Дисциплина закладывает знания для выполнения научно-исследовательской работы и прохождения научно-исследовательской практики.

Дисциплина непосредственно связана с дисциплинами «Электрохимические методы», «Нанохимия», «Актуальные задачи современной химии. Часть 1.», «Химическое равновесие», «Химия лекарственных веществ», «Химия координационных соединений».

**3. Объем дисциплины 4 зачетных единиц, 144 академических часа,**

**в том числе:**

**контактная аудиторная работа:** лекции - **15** часов, лабораторные работы - **45** часов, в т. ч. лабораторная практическая подготовка – **45** часов;

**самостоятельная работа: 57, контроль - 27.**

**4. Планируемые результаты обучения по дисциплине, соотнесенные с планируемыми результатами освоения образовательной программы**

<p>Планируемые результаты освоения образовательной программы (формируемые компетенции)</p>	<p>Планируемые результаты обучения по дисциплине</p>
<p><b>ОПК-1</b> Способен выполнять комплексные экспериментальные и расчетно-теоретические исследования в избранной области химии или смежных наук с использованием современных приборов, программного обеспечения и баз данных профессионального назначения</p>	<p><b>ОПК-1.1.</b> Использует существующие и разрабатывает новые методики получения и характеристики веществ и материалов для решения задач в избранной области химии или смежных наук <b>ОПК-1.2.</b> Использует современное оборудование, программное обеспечение и профессиональные базы данных для решения задач в избранной области химии или смежных наук</p>
<p><b>ОПК-2</b> Способен анализировать, интерпретировать и обобщать результаты экспериментальных и расчетно-теоретических работ в избранной области химии или смежных наук</p>	<p><b>ОПК-2.1.</b> Проводит критический анализ результатов собственных экспериментальных и расчетно-теоретических работ, корректно интерпретирует их <b>ОПК-2.2.</b> Формулирует заключения и выводы по результатам анализа литературных данных, собственных экспериментальных и расчетно-теоретических работ в избранной области химии или смежных наук</p>

**5. Форма промежуточной аттестации и семестр прохождения:**

экзамен во 2-м семестре.

**6. Язык преподавания:** русский.

**II. Содержание дисциплины, структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и видов учебных занятий**

Наименование разделов и тем	Всего часов	Аудиторные занятия			Самостоятельная работа
		Лекции	Лабораторные работы	Контроль	
Тема 1. Развитие химии неводных растворов	7	1	3	1	2
Тема 2. Теории кислот и оснований	8	1	3	1	3
Тема 3. Влияние растворителей на свойства кислот и оснований	10	1	3	2	4
Тема 4. Измерение pH в неводных и смешанных растворах	10	1	3	2	4
Тема 5. Классификация и основные характеристики неводных растворов	9	1	3	1	4
Тема 6. Амфотерные растворители. Спирты.	10	1	3	2	4
Тема 7. Кислотные растворители. Безводная серная кислота.	10	1	3	2	4
Тема 8. Безводная уксусная кислота.	10	1	3	2	4
Тема 9. Жидкий фтористый водород	10	1	3	2	4
Тема 10. Основные растворители. Жидкий аммиак.	10	1	3	2	4
Тема 11. Жидкие органические амины	10	1	3	2	4
Тема 12. Дипольные апротонные растворители. Диметилсульфоксид.	10	1	3	2	4
Тема 13. Органические амиды	10	1	3	2	4
Тема 14. Кетоны	10	1	3	2	4
Тема 15. Апротонные растворители. Углеводороды и их галогенпроизводные	10	1	3	2	4
<b>Итого</b>	<b>144</b>	<b>15</b>	<b>45</b>	<b>27</b>	<b>57</b>

**III. Образовательные технологии**

Учебная программа – наименование разделов и тем	Вид занятия	Образовательные технологии
Тема 1. Развитие химии неводных растворов	Лекция Лабораторная работа в химической лаборатории	традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии
Тема 2. Теории кислот и оснований	Лекция Лабораторная работа в химической лаборатории	традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии
Тема 3. Влияние растворителей на свойства кислот и оснований	Лекция Лабораторная работа в химической лаборатории	традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии
Тема 4. Измерение рН в неводных и смешанных растворах	Лекция Лабораторная работа в химической лаборатории	традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии
Тема 5. Классификация и основные характеристики неводных растворов	Лекция Лабораторная работа в химической лаборатории	традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии
Тема 6. Амфотерные растворители. Спирты.	Лекция Лабораторная работа в химической лаборатории	традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии
Тема 7. Кислотные растворители. Безводная серная кислота.	Лекция Лабораторная работа в химической лаборатории	традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии
Тема 8. Безводная уксусная кислота.	Лекция Лабораторная работа в химической лаборатории	традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии

Тема 9. Жидкий фтористый водород	Лекция Лабораторная работа в химической лаборатории	традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии
Тема 10. Основные растворители. Жидкий аммиак.	Лекция Лабораторная работа в химической лаборатории	традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии
Тема 11. Жидкие органические амины	Лекция Лабораторная работа в химической лаборатории	традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии
Тема 12. Диполярные апротонные растворители. Диметилсульфоксид.	Лекция Лабораторная работа в химической лаборатории	традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии
Тема 13. Органические амиды	Лекция Лабораторная работа в химической лаборатории	традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии
Тема 14. Кетоны	Лекция Лабораторная работа в химической лаборатории	традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии
Тема 15. Апротонные растворители. Углеводороды и их галогенпроизводные	Лекция Лабораторная работа в химической лаборатории	традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии

#### **IV. Оценочные материалы для проведения текущей и промежуточной аттестации**

**1. Типовые контрольные задания для проверки уровня сформированности компетенции М-ОПК-1.1. Использует существующие и разрабатывает новые методики получения и характеристики веществ и**

**материалов для решения задач в избранной области химии или смежных наук**

Этап формирования компетенции, в котором участвует дисциплина	Типовые контрольные задания для оценки знаний, умений, навыков (2-3 примера)	Показатели и критерии оценивания компетенции, шкала оценивания
<b>Владеть:</b> владеть сертифицированными методиками химического анализа различных объектов.	(Кейс для владеть + уметь)  <b>Кейс 1:</b> Известно, что кремнийорганические соединения могут растворяться в жидком фтористом водороде. Назовите условия, которые необходимо соблюдать, чтобы провести такой опыт: А. температура; Б. материал, из которого может быть изготовлено оборудование; В. Меры предосторожности.	1 балл за каждый правильный ответ.
<b>Уметь:</b> использовать имеющееся оборудование в соответствии с требованиями сертифицированных методик.	<b>Кейс 2.</b> Необходимо провести рН-потенциометрическое титрование раствора пальмитиновой кислоты в метаноле. Назовите условия проведения эксперимента: А. Титрант; Б. Индикаторный электрод; В. Электрод сравнения.	1 балл за каждый правильный ответ.
<b>Знать:</b> правила проведения химического анализа в соответствии с метрологическими требованиями.	<b>Тест 1.</b> Укажите правильный ответ. При определении рН водно-этанольного раствора в качестве индикаторного используется электрод: А. Стеклянный; Б. Каломельный; В. Платиновый.  <b>Тест 2.</b> Укажите правильный ответ. При добавлении ацетона в водный раствор уксусной кислоты её степень диссоциации: А. Увеличивается; Б. Уменьшается; В. Остается неизменной.	

**2. Типовые контрольные задания для проверки уровня сформированности компетенции М-ОПК-1.2. Использует современное оборудование, программное обеспечение и профессиональные базы данных для решения задач в избранной области химии или смежных наук**

Этап формирования компетенции, в котором участвует дисциплина	Типовые контрольные задания для оценки знаний, умений, навыков (2-3 примера)	Показатели и критерии оценивания компетенции, шкала оценивания

<p><b>Промежуточный Владеть:</b> компьютерными программами статистической и графической обработки экспериментальных данных.</p>	<p>Кейс на владеть + уметь</p> <p><b>Задание 1.</b> С использованием программы Excel найдите молярный коэффициент поглощения, используя данные, представленные в Практическом задании 1. Представьте результат измерений в соответствии с требованиями ИЮПАК</p>	<p>1 балл за правильно выполненное задание</p>
<p><b>Уметь:</b> представить результаты проведенных измерений в соответствии с рекомендациями ИЮПАК.</p>	<p><b>Задание 2.</b> С использованием программы Origin найдите молярный коэффициент поглощения, используя данные, представленные в Практическом задании 1. Представьте результат измерений в соответствии с требованиями ИЮПАК</p>	<p>1 балл за правильно выполненное задание</p>
<p><b>Знать:</b> методики статистической обработки результатов научного эксперимента.</p>	<p><b>Тест 1.</b> Укажите правильный ответ. От какого из представленных ниже параметров зависит коэффициент Стьюдента? А. Среднего арифметического; Б. Стандартного отклонения; В. Числа измерений; Г. Дисперсии.</p> <p><b>Тест 2.</b> Статистической гипотезой называют утверждение, позволяющее определить: А. Наличие грубого промаха; Б. Величину стандартного отклонения; В. Уровень доверительной вероятности; Г. Минимальное число измерений.</p>	<p>1 балл за правильный ответ</p>

### 3. Типовые контрольные задания для проверки уровня сформированности компетенции М-ОПК-2.1. Проводит критический анализ результатов собственных экспериментальных и расчетно-теоретических работ, корректно интерпретирует их

Этап формирования компетенции, в котором участвует дисциплина	Типовые контрольные задания для оценки знаний, умений, навыков (2-3 примера)	Показатели и критерии оценивания компетенции, шкала оценивания
<p><b>Промежуточный Владеть:</b> навыками калибровки используемых приборов и оборудования.</p>	<p><b>Кейс (на владеть + уметь):</b></p> <p><b>Задание 1.</b> Проверьте электродную функцию стеклянного электрода в соответствии с методикой Лабораторной работы 1.</p>	<p>1 балл за правильно выполненное задание</p>



<b>Уметь:</b> провести проверку работоспособности используемых приборов и их соответствия метрологическим требованиям.	<b>Задание 2.</b> Проведите калибровку мерной посуды в соответствии с методикой Лабораторной работы 2.	1 балл за правильно выполненное задание
<b>Знать:</b> научные принципы калибровки используемого оборудования.	<b>Задание 3.</b> Проверьте калибровку спектрофотометра СФ-2000 в соответствии с методикой Лабораторной работы 3.	1 балл за правильно выполненное задание

#### 4. Типовые контрольные задания для проверки уровня сформированности компетенции М-ОПК-2.2. Формулирует заключения и выводы по результатам анализа литературных данных, собственных экспериментальных и расчетно-теоретических работ в избранной области химии или смежных наук

Этап формирования компетенции, в котором участвует дисциплина	Типовые контрольные задания для оценки знаний, умений, навыков (2-3 примера)	Показатели и критерии оценивания компетенции, шкала оценивания
<b>Владеть:</b> методами качественного и количественного определения веществ в неводных растворах.	(Кейс для владеть + уметь)  <b>Кейс 1:</b> Необходимо количественно определить дифениламин методом титрования. Назовите условия эксперимента: А. Растворитель; Б. Титрант; В. Индикатор.	1 балл за каждое правильно названное вещество.
<b>Уметь:</b> подобрать необходимый растворитель для анализа того или иного вещества или смеси веществ.	(Кейс для владеть + уметь)  <b>Кейс 2:</b> Необходимо количественно определить нерастворимую в воде высшую карбоновую кислоту (например, стеариновую) методом титрования. Назовите условия эксперимента: А. Растворитель; Б. Титрант; В. Индикатор.	1 балл за каждое правильно названное вещество.
<b>Знать:</b> свойства неводных растворителей, их взаимодействие с растворенным веществом, области применения, особенности протекания химических	<b>Тест 1.</b> Укажите правильные ответы. К диполярным апротонным растворителям относятся: А. Этилендиамин; Б. Диметилсульфоксид; В. Гексаметилфосфотриамид; Г. Дихлорметан; Д. Диметилформаид.	1 балл за каждый правильный ответ.

реакций в неводных растворах, современные взгляды на природу кислотных и основных свойств веществ.	<b>Тест 2.</b> Укажите правильный ответ. Способностью растворять белки, не разрушая их химической структуры обладает: А. Жидкий фтористый водород; Б. Жидкий аммиак; В. Безводная уксусная кислота.	
--	--	--

## Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

### 1) Рекомендуемая литература

#### а) Основная литература:

1. Аналитическая химия: химические методы анализа: Учебное пособие / Под ред. Петрухина О.М. - Москва :Лаборатория знаний, 2017. - 467 с.: ISBN 978-5-00101-554-3. - Текст : электронный. - URL: <https://znanium.com/catalog/product/975091> (дата обращения: 21.06.2021).

#### б) Дополнительная литература:

1. Аналитическая химия : учебник [Электронный ресурс] / Н.И. Мовчан, Р.Г. Романова,Т.С. Горбунова [и др.]. — М. : ИНФРА-М, 2017. — 394 с. — (Высшее образование). — Режим доступа:

<http://znanium.com/go.php?id=770791>

2. Аналитическая химия: учебное пособие / А.И. Апарнев, Т.П. Александрова, А.А. Казакова, О.В. Карунина ; Министерство образования и науки Российской Федерации, Новосибирский государственный технический университет. - Новосибирск : НГТУ, 2015. - 92 с. : схем., табл. - Библиогр.: с. 86-87. - ISBN 978-5-7782-2710-1 ; То же [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=438291>

### 2) Программное обеспечение

#### а) Лицензионное программное обеспечение

MS Windows 10, MS Office 2016

#### б) Свободно распространяемое программное обеспечение

нет

### 3) Современные профессиональные базы данных и информационные справочные системы

Explore Chemistry <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

4) Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины

1. Электронная библиотека по химии и технике <http://rushim.ru/books/books.htm>
2. Химический портал ChemPort.Ru <http://www.chemport.ru>
3. Электронная библиотека учебных материалов по химии на портале Chemnet <http://www.chem.msu.su/rus/elibrary>
4. Российский химико-аналитический портал <http://www.anchem.ru/>
5. Сайт о химии <http://xumuk.ru/>
6. Сайт Chemworld.Narod.Ru -Мир химии <http://chemworld.narod.ru>

## **VI. Методические материалы для обучающихся по освоению дисциплины**

### **Задания для самостоятельной работы студентов:**

1. Напишите реакции автопротолиза безводных серной и муравьиной кислот, метанола. Назовите ионы лиония и лиата.
2. Назовите самые сильные кислоты и основание в воде, этаноле, жидком аммиаке.
3. Укажите рН нейтральной среды в воде, жидком аммиаке, этаноле.
4. Приведите примеры нивелирующего и дифференцирующего эффектов растворителя.
5. Как изменится сила диэтиламина в безводной муравьиной кислоте?
6. В каких случаях диэлектрическая проницаемость сильно сказывается на реакции между кислотой и основанием, в каких случаях ее роль незначительна?
7. Какими преимуществами обладает метод титрования в неводных средах?

### **Вопросы для подготовки к экзамену по дисциплине**

1. Развитие химии неводных растворов.
2. Теория кислот и оснований Бренстеда–Лоури
3. Классификация неводных растворителей.
4. Важнейшие характеристики неводных растворителей.
5. Сольватация в неводных и смешанных растворах.
6. Особенности протекания кислотно-основных, обменных, окислительно-восстановительных реакций в неводных растворах.
7. Электродные потенциалы в неводных растворах.
8. Кислотность неводных и смешанных растворов. Шкала кислотности растворителей,
9. Определение рН неводных и смешанных растворов, инструментальные методы, электродные системы.
10. Нивелирующее и дифференцирующее действие растворителей. Влияние кислотно-основных свойств, диэлектрической проницаемости,

сольватирующей способности растворителя на электролитическую диссоциацию растворенного вещества.

11. Кислотные растворители. Особенности протекания химических реакций в кислотных растворителях. Области применения кислотных растворителей.

12. Основные растворители. Особенности протекания химических реакций в основных растворителях. Области применения основных растворителей.

13. Амфотерные растворители. Особенности протекания химических реакций в спиртах. Области применения амфотерных растворителей.

14. Апротонные растворители. Особенности протекания химических реакций в диполярных апротонных растворителях. Области применения диполярных апротонных растворителей.

15. Титрование в неводных растворителях. Оборудование и приемы работы, применяемые при титровании в неводных растворителях.

16. Применение метода полярографии для анализа веществ в неводных и водно-органических растворах. Области применения. Оборудование.

### Практическое задание 1.

По данным таблицы постройте график, проведите его линеаризацию и статистическую обработку параметров регрессии.

X	Y
2	0.48
2.5	0.56
3	0.64
3.5	0.69
4	0.76
4.5	0.83

## Методические указания к выполнению лабораторных работ

### Лабораторная работа 1. Построение градуировочного графика и расчет его метрологических характеристик

Цель работы: Овладеть навыками работы с градуировочными графиками.

Задачи: Построить градуировочный график для потенциометрического определения pH. Рассчитать метрологические характеристики полученного графика, оценить точность анализа с его использованием.

Приборы и материалы: pH-метр любой марки, стеклянный электрод для измерения pH, электрод сравнения, магнитная мешалка набор стандартных буферных растворов.

В основе потенциометрических измерений лежит зависимость равновесного потенциала электрода от активности (концентрации) определяемого иона. Для измерения pH наиболее широко используется стеклянный электрод, потенциал которого

$$E = \text{const} + 0.059 \lg a_{\text{H}^+}.$$

В слагаемое const входит большое число характеристик, которые со временем меняются в результате таких процессов, как гидратация, дегидратация,

протравливание, загрязнение, поэтому необходима регулярная градуировка электрода по стандартным буферным смесям.

№	Состав смеси	pH (25°C)
1	тетраоксалат калия 0,01M	1,680
2	гидротартрат калия (насыщенный)	3,557
3	гидротартрат калия 0,05M	3,776
4	гидрофталат калия 0,05M	4,004
5	дигидрофосфат калия + гидрофосфат натрия 0,025M	6,863
6	тетраборат натрия 0,01M	9,183
7	гидрокарбонат натрия + карбонат натрия 0,025M	10,014
8	гидроксид кальция (насыщенный)	12,050

В зависимости от требуемой точности, градуировка может производиться по различному количеству растворов, но хотя бы изредка необходимо производить полную градуировку по 6 растворам, поставляемым промышленностью в виде набора - растворы №№ 1,2,4,5,6,8. Современные pH-метры могут калиброваться по двум растворам непосредственно на шкалу pH, однако для особо точных измерений можно использовать градуировочный график зависимости ЭДС (pH). Основными метрологическими характеристиками, описывающими точность таких измерений, являются: коэффициенты регрессии (1,2), дисперсия оценки (3), дисперсии коэффициентов регрессии (4,5), коэффициент корреляции (6), доверительный интервал линии регрессии (7).

$$a = \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (1)$$

$$b = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (2)$$

$$s_0^2 = \sum (y_i - Y_i)^2 / (n - 2) \quad (3)$$

$$s_a = \left\{ s_0^2 \sum x_i^2 / [n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2] \right\}^{1/2} \quad (4)$$

$$s_b = \left\{ s_0^2 n / [n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2] \right\}^{1/2} \quad (5)$$

$$r = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\left\{ [n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2] [n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2] \right\}^{1/2}} \quad (6)$$

$$\Delta Y_0 = t_{p,f} s_0 \left[ \frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum (x_0 - \bar{x})^2} \right]^{1/2} \quad (7)$$

Большинство этих характеристик может быть рассчитано при выполнении обработки данных программой Origin, однако, можно выполнить расчеты вручную по приведенным выше формулам.

### Выполнение работы:

Включить рН-метр в сеть и прогреть его. Приготовить 6 стаканов со стандартными буферными растворами. Подготовить рН метр к измерению ЭДС. Измерить ЭДС системы стеклянный электрод - электрод сравнения во всех стандартных растворах. Построить градуировочный график и рассчитать его метрологические характеристики по формулам 1 – 7 и сравнить их с полученными при помощи пакета Origin.

## **Лабораторная работа 2. Калибровка мерной посуды**

Мерная посуда (мерные колбы, пипетки и бюретки) для выполнения аналитических и препаративных работ должна быть проверена (калибрована). Эта проверка проводится путем определения массы чистой воды, заполняющей указанный на посуде объем, или воды, вылитой из нее (при определенной температуре). По массе воды и устанавливают вместимость мерной посуды.

Ниже приведены пределы погрешностей, допустимые для стеклянной посуды первого класса (ГОСТ 1770—74):

### Пипетки

Вместимость, мл	До 2	5	10	25	50	100	200
Отклонения, мл	$\pm 0,005$	$\pm 0,01$	$\pm 0,02$	$\pm 0,04$	$\pm 0,05$	$\pm 0,08$	$\pm 0,1$

### Бюретки

Вместимость, мл	5	10	25	50	100
Отклонения, мл	$\pm 0,01$	$\pm 0,02$	$\pm 0,05$	$\pm 0,05$	$\pm 0,10$

### Мерные колбы

Вместимость, мл	25	50	100	200	500	1000	2000
Отклонения, мл	$\pm 0,03$	$\pm 0,05$	$\pm 0,10$	$\pm 0,10$	$\pm 0,15$	$\pm 0,30$	$\pm 0,50$

Для посуды второго класса допустимые пределы погрешностей увеличены вдвое. Проверка вместимости мерной посуды осложняется тем, что объем стеклянной посуды, а также плотность воды изменяются с изменением температуры. Кроме того, взвешивание приходится проводить не в пустоте, а в воздухе. Для приведения объема воды к объему, занимаемому ею при 20 °С, пользуются данными табл. 1. В таблице учтены поправки на тепловое расширение воды и стекла посуды, а также на различие плотностей воды и равновесия при взвешивании на воздухе латунным разновесом (средняя плотность латуни 8,4 г/см<sup>3</sup>). Температура 20 °С принята за стандартную температуру в большинстве стран. Поэтому все объемы и массы путем расчета приводят к этой температуре. В таблице приведена для температуры от 10 до 30 °С масса воды в граммах, которая при 20 °С занимает в стеклянной посуде объем точно 1000 мл. Дистиллированную воду для проверки калибровки посуды выдерживают не менее 1 ч вместе с посудой в комнате, где будут проводить взвешивание, для того чтобы вода и посуда приняли температуру окружающего воздуха. Если атмосферное давление не совпадает с табличными данными, а имеет какое-либо промежуточное значение, то берут

наиболее близкое его значение. Ошибка в измерении температуры на 1 °С приводит к ошибке в определении вместимости сосуда примерно на 0,02%.

### Калибровка пипеток

Правильное и всегда одинаковое измерение объема пипеткой зависит от способа выливания из нее жидкости. Как при проверке пипетки, так и в процессе работы необходимо всегда применять один и тот же способ выливания жидкости из нее. Для проверки вместимости пипетки набирают в нее воду до метки и сливают ее указанным способом во взвешенный бюкс с крышкой, закрывают бюкс и взвешивают его с точностью до 0,001 г. Температуру воды принимают равной температуре воздуха. Проводят не менее трех взвешиваний и находят среднее. По таблице находят массу, которую должна иметь вода в указанном на пипетке объеме (номинальном) при данной температуре и атмосферном давлении. Разность между табличной и фактической массой воды указывает, насколько фактическая вместимость пипетки отклоняется от номинальной.

Приведение объема воды к объему, занимаемому ею при 20 °С при указанном давлении

Температура, °С	Масса воды (в г), занимающей при 20 °С в стеклянной посуде объем 1000 мл			
	Давление 1011 гПа (760 мм рт. ст.)	Давление 984 гПа (740 мм рт. ст.)	Давление 967 гПа (720 мм рт. ст.)	Давление 933 гПа (700 мм рт. ст.)
10	998,39	998,42	998,45	998,48
11	998,31	998,34	998,37	998,40
12	998,23	998,26	998,29	998,32
13	998,14	998,17	998,20	998,23
14	998,04	998,07	998,10	998,12
15	997,93	997,96	997,99	998,02
16	997,80	997,83	997,86	997,88
17	997,65	997,68	997,71	997,73
18	997,51	997,54	997,57	997,59
19	997,34	997,37	997,40	997,42
20	997,18	997,21	997,24	997,26
21	997,00	997,03	997,00	997,08
22	996,80	996,83	996,85	996,86
23	996,61	996,64	996,67	996,69
24	996,39	996,42	996,45	996,47
25	996,18	996,21	996,23	996,26
26	995,94	995,97	996,99	996,02
27	995,70	995,73	995,75	995,78
28	995,45	995,48	995,50	996,53
29	995,19	995,22	996,24	995,27
30	994,92	994,95	994,97	995,00

**Пример.** Номинальная вместимость пипетки 26,0 мл. Температура воздуха и воды 23 °С, атмосферное давление 989 гПа (742 мм рт. ст.). Средняя масса

наполнившей пипетку воды оказалась равной 24,884 г, а по таблице масса воды должна составлять  $996,64 \cdot 25/1000 = 24,916$  г. Разность в массе составляет  $24,916 - 24,884 = 0,032$  г. Фактический объем проверяемой пипетки меньше номинального на 0,032 мл, т. е. он равен  $25,00 - 0,032 = 24,968$  мл. Вычисление можно сделать и иначе, а именно поделить найденную массу воды в объеме пипетки (24,884 г) на массу воды, отвечающей вместимости в 1 мл при данных условиях. Эта масса составляет 0,001 от табличного значения 996,64, т. е. равна 0,99664. Объем пипетки будет  $24,884 : 0,99664 = 24,968$  мл. Эту величину и следует учитывать в расчетах при пользовании данной пипеткой (округление 24,97 мл).

### **Лабораторная работа 3. Калибровка спектрофотометра**

Реактивы: стандартный раствор для калибровки спектрофотометра – 0,0400 г/л  $K_2CrO_4$  в 0,05 М водном растворе КОН.

Оборудование: спектрофотометр СФ-26, кварцевые кюветы с толщиной слоя 1 см – 2 шт.

СФ-26 – однолучевой спектрофотометр, предназначенный для получения спектров в диапазоне от 186 до 1100 нм. Прибор имеет два источника излучения и два фотоэлемента. Для работы в ультрафиолетовом диапазоне (186 – 350 нм) используется дейтериевая лампа и сурьмяно-цезиевый фотоэлемент. Для работы в видимом диапазоне (340 – 1100 нм) используется галогенная лампа и кислородно-цезиевый фотоэлемент.

#### Включение прибора

Установите переключателями лампу и фотоэлемент, необходимые для работы. Обозначения на панелях прибора: «Д» – дейтериевая лампа, «Н» – галогенная лампа, «Ф» – сурьмяно-цезиевый фотоэлемент, «К» – кислородно-цезиевый. Закройте фотоэлемент, поставив ручку в положение «ЗАКР». Включите прибор в сеть, желательно через стабилизатор напряжения. Включите тумблер «СЕТЬ». Должны загореться сигнальная лампа «СЕТЬ» и сигнальная лампа источника излучения – «Д» или «Н». Выждите около 1 часа для прогрева прибора. Установите ручку «КОМПЕНСАЦИЯ» на «0». Установите нужное значение длины волны. Установите переключатель «ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ» в положение «1». Установите на пути светового потока кювету с водой. Установите переключатель «ОТСЧЕТ» в положение «×1». Ручкой «НУЛЬ» установите стрелку прибора на 0 % пропускания. Откройте фотоэлемент ручкой «ОТКР». Ручкой «ЩЕЛЬ» установите стрелку на 100 % пропускания. Закройте фотоэлемент ручкой «ЗАКР». Установите на пути светового потока кювету с исследуемым раствором. Откройте фотоэлемент ручкой «ОТКР». Запишите показания прибора.



### Проверка работы прибора

Работу спектрофотометра обычно проверяют по щелочному раствору  $K_2CrO_4$ , содержащему 0,0400 г/л  $K_2CrO_4$  в 0,05 М растворе КОН. Для проверки работы прибора запишите спектр этого раствора в кварцевой кювете с толщиной слоя 1 см. Значения пропускания  $T$  и оптической плотности  $A$ , соответствующие нормальной работе прибора приведены в таблице.

$\lambda$ , нм	$T$ , %	$A$
220	35,8	0,446
230	67,4	0,171
240	50,7	0,295
250	31,9	0,496
260	23,3	0,633
275	17,5	0,757
290	37,3	0,428
300	70,9	0,149
315	90,0	0,046
330	71,0	0,149
340	48,3	0,316
350	27,6	0,559
360	14,8	0,830
370	10,3	0,987
375	10,2	0,991
390	20,2	0,695
400	40,2	0,396
420	75,1	0,124
440	88,2	0,054
460	96,0	0,018
480	99,1	0,004
500	100,0	0,000

### **Лабораторная работа № 4.**

#### **Потенциометрическое титрование смеси органических кислот в неводной среде.**

Цель работы: 1. Определение массовой доли двух органических кислот при их совместном присутствии.

2. Освоение метода потенциометрического титрования.

Необходимые приборы, посуда, реактивы: 1) Ионметр рН-340 – 1 шт., 2) магнитная мешалка – 1 шт, 3) индикаторный платиновый электрод – 1 шт., 4) хлор-серебряный электрод сравнения – 1 шт., 5) аналитические весы – 1 шт., 6) бюкс на 50 мл – 1 шт, 7) мерный цилиндр на 25 мл – 1 шт., 8) Смесь органических кислот, 0,01 Н раствор гидроксида натрия.

### **ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ**

Основным преимуществом использования неводных растворителей в качестве среды титрования для определения различных веществ является то, что в среде неводных растворителей можно дифференцированно титровать смеси электролитов, которые в водных растворах имеют близкие значения констант диссоциации, например, смеси изомеров, представителей одного гомологического ряда, кислот, оснований, солей и т.д. Дифференцированное действие растворителей определяется их кислотно-основными свойствами, способностью образовывать водородные связи, диэлектрической проницаемостью, сольватирующей способностью и т.д. Под влиянием этих свойств растворителя сила электролитов может изменяться в широких пределах, меняя тем самым константу диссоциации слабых электролитов, в частности, например, карбоновых кислот. При замене растворителя слабый электролит может превратиться в сильный и наоборот. Например, уксусная кислота в воде является слабым электролитом, тогда как в жидком аммиаке она проявляет свойства сильного электролита. Хлороводород в воде является сильным электролитом, а в гексане или бензоле является неэлектролитом.

В данной работе методом потенциометрического титрования определяют массовые доли двух органических кислот при их совместном присутствии. Для анализа взяты одноосновная кислота – ди-2-этилгексилфосфорная ( $\text{D2ЭГФК-N(C}_8\text{H}_{17})_2\text{PO}_4$ ) и двухосновная – моно-2-этилгексилфосфорная кислота ( $\text{M2ЭГФК-N}_2(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{PO}_4$ ). С целью увеличения диссоциации титруемых кислот, титрование проводят в неводной среде (этиловом спирте). Порядок выполнения работы.

Прежде чем приступить к выполнению работы необходимо включить в сеть рН – метр и прогреть его в течение 15-20 минут.

1. Смесь органических кислот берут у лаборанта.
2. Пустой бюкс вместе с крышкой взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.
3. В бюкс помещают 2-3 капли смеси кислот, закрывают крышкой и вновь взвешивают на аналитических весах.
4. К взвешенной навеске смеси кислот добавляют 25 мл этилового спирта.
5. В полученный раствор помещают магнит, бюкс ставят на магнитную мешалку и включают перемешивание.
6. Затем в бюкс опускают систему электродов таким образом, чтобы они не мешали вращению магнита, а шарик стеклянного электрода должен полностью находиться под слоем раствора (в качестве индикаторного электрода служит стеклянный, а электродом сравнения -хлорсеребряный).
7. Для измерения рН раствора на панели рН – метра включают кнопки: «анионит» и «Рх» в левом ряду кнопок и кнопку шкалы в интервале рН от –1 до 19 в правом ряду. Значение рН раствора определяют по положению стрелки на шкале.

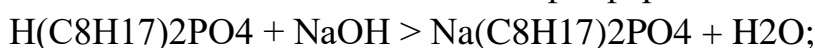
8. Титрование смеси кислот проводят 0,05 Н раствором щелочи (NaOH) добавляя её порциями по 0,1 мл. Титрование заканчивают, добавив 6-7 порций раствора титранта после прохождения второй точки эквивалентности. Результаты титрования заносят в табл.4

Таблица 4

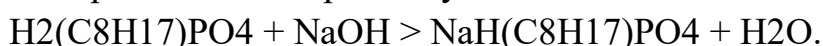
№ п/п	Объём NaOH, мл	pH - среды	$\Delta pH / \Delta V$

9. По полученным данным строят графики в координатах  $pH = f(V \text{ NaOH})$  и  $\Delta pH / \Delta V = f(V \text{ NaOH})$ , по которым определяют две точки эквивалентности, т.е. определяют объём щелочи, израсходованный на титрование смеси кислот.

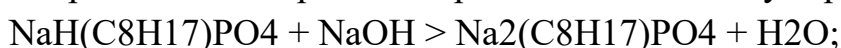
Первый скачок титрования (V) соответствует полному титрованию одноосновной ди-2-этилгексилфосфорной кислоты по схеме:



и титрованию по первой ступени моно-2- этилгексилфосфорной кислоты:



Второй скачок на кривой титрования соответствует реакции:



Объём щелочи  $V_1$  пойдёт на нейтрализацию одноосновной кислоты и половины двухосновной, а объём  $V_2$  – на нейтрализацию второй половины двухосновной кислоты. Отсюда объём щелочи, израсходованный на нейтрализацию двухосновной моно- 2-этилгексилфосфорной кислоты будет равен:

$$V_3 = V_{M2ЭГФК} = 2(V_2 - V_1),$$

а объём щелочи, израсходованный на нейтрализацию ди-

2этилгексилфосфорной кислоты:  $V_{D2ЭГФК} = V_1 - V_{M2ЭГФК} = V_1 - V_3$ .

Тогда массовую долю кислот в навеске исходной смеси можно рассчитать по формуле:

$$\omega_{M2ЭГФК} = \frac{2(V_2 - V_1) \cdot N(NaOH) \cdot Э(M2ЭГФК)}{1000} \cdot \frac{100}{m}; \quad (32)$$

$$\omega_{D2ЭГФК} = \frac{(V_1 - V_3) \cdot N(NaOH) \cdot Э(D2ЭГФК)}{1000} \cdot \frac{100}{m}; \quad (33)$$

где: m – навеска смеси кислот, г.

Навеска смеси кислот определяется по разности масс бюкса со смесью кислот ( $m_c$ ) и пустого бюкса ( $m_o$ ):  $m = m_c - m_o$ .

$ЭM2ЭГФК = 105$ ,  $ЭD2ЭГФК = 322$ .

## *Лабораторная работа №5*

### **Определение числа нейтрализации нефтепродуктов методом потенциометрического титрования (методика по ГОСТ)**

1.1. Настоящий стандарт устанавливает метод определения общего кислотного числа, кислотного числа сильных кислот, кислотности, общего щелочного числа, щелочного числа сильных щелочей в нефтепродуктах и смазочных материалах. Он применим для определения кислот с константой диссоциации больше  $10^{-9}$ ; слабые кислоты с константой диссоциации менее  $10^{-9}$  не мешают определению.

Примечание - В товарных и отработанных маслах соединения кислого характера включают органические и минеральные кислоты, эфиры, фенольные соединения, лактоны, смолы, соли тяжелых металлов, соли аммония и других слабых оснований, соли многоосновных кислот, а также ингибиторы и детергенты.

1.2. Этот метод характеризует относительное изменение масел в процессе окисления, не зависящее от цвета и других свойств масел.

Несмотря на то, что титрование проводят в условиях равновесия, метод не применяют для измерения абсолютного кислотного или щелочного числа, по которому можно определить поведение масла в условиях эксплуатации. Не установлена зависимость между поведением масла при коррозии и кислотными и щелочными числами.

Примечание - Метод цветного индикаторного титрования указан в ГОСТ 28255. Кислотные числа, полученные потенциометрическим методом, могут соответствовать или нет полученным по методу ГОСТ 28255, но обычно они того же порядка.

1.3. Товарные и отработанные нефтепродукты могут содержать кислотные компоненты, присутствующие как присадки или как продукты распада, образовавшиеся в условиях эксплуатации, например продукты окисления. Относительное количество этих веществ может быть определено титрованием щелочами.

Кислотное число позволяет оценить количество кислотных компонентов масла в условиях испытания. Кислотное число применяется в качестве руководства для контроля качества смазочного масла.

Иногда его используют как оценку характера изменения смазочного материала при эксплуатации.

Содержание компонентов следует устанавливать опытным путем. Так как множество продуктов окисления является причиной повышения кислотного

числа и органические кислоты обладают различными коррозионными свойствами, представленный метод нельзя применять для определения коррозионности масла в условиях эксплуатации. Не установлена зависимость между кислотным числом и коррозионной агрессивностью масла по отношению к металлам.

Кислотное число можно определить в компаундированных моторных маслах. *Настоящий стандарт не распространяется на электроизоляционные масла.*

### **3. ОПРЕДЕЛЕНИЯ**

В настоящем стандарте применяют следующие термины:

3.1. Общее кислотное число  $K_1$  (суммарное кислотное число сильных и слабых кислот) - количество щелочи, выраженное в миллиграммах гидроксида калия (KOH) на 1 г образца, необходимое для потенциометрического титрования испытуемой массы в определенном растворителе от начального показания измерительного прибора до показания свежеприготовленного щелочного неводного буферного раствора или четкой точки перегиба, как указано в стандарте.

3.2. Кислотное число сильных кислот  $K_2$  - количество щелочи, выраженное в миллиграммах гидроксида калия (KOH) на 1 г образца, необходимое для потенциометрического титрования испытуемой массы в определенном растворителе от начального показания измерительного прибора до показания свежеприготовленного кислотного неводного раствора или четкой точки перегиба, как указано в стандарте.

3.3. Кислотность  $K_3$  - количество щелочи, выраженное в миллиграммах гидроксида калия (KOH) на 100 см<sup>3</sup> образца, необходимое для потенциометрического титрования испытуемой массы в определенном растворителе - от начального показания измерительного прибора до показания свежеприготовленного щелочного неводного буферного раствора или четкой точки перегиба, как указано в стандарте.

3.4. Общее щелочное число  $\text{Щ}_2$  - количество щелочи, выраженное в миллиграммах гидроксида калия (KOH) на 1 г образца, необходимое для потенциометрического титрования испытуемой массы в определенном растворителе от начального показания измерительного прибора до показания свежеприготовленного кислого неводного буферного раствора или четкой точки перегиба, как указано в стандарте.

3.5. Щелочное число сильных оснований  $\text{Щ}_1$  - количество щелочи, выраженное в миллиграммах гидроксида калия (KOH) на 1 г образца, необходимое для потенциометрического титрования испытуемой массы в определенном растворителе от начального показания измерительного прибора до показания свежеприготовленного щелочного неводного буферного раствора или четкой точки перегиба, как указано в стандарте.

### **4. СУЩНОСТЬ МЕТОДА**

Массу для испытания растворяют в определенном растворителе и титруют потенциометрически спиртовым раствором гидроксида калия или соляной кислоты при использовании стеклянного, каломельного или хлорсеребряного электродов.

Показания измерительного прибора наносят на график вручную или автоматически относительно соответствующих объемов титрующего раствора. Берут только четкие точки перегиба на кривой титрования. В случае, когда на кривой нет четкой точки перегиба, конечные точки берут по показаниям измерительного прибора, соответствующим показаниям для неводных кислотных и щелочных буферных растворов.

## 5. РЕАКТИВЫ

Для анализа применяют реактивы х.ч. или ч.д.а. и только дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

### 5.1. Неводный кислый буферный раствор

5.1.1. 10 см<sup>3</sup> буферного исходного раствора А добавляют к 100 см<sup>3</sup> растворителя для титрования. Применяют в течение 1 ч.

5.1.2. 50 см<sup>3</sup> буферного исходного раствора А

### 5.2. Неводный щелочной буферный раствор

10 см<sup>3</sup> буферного исходного раствора В добавляют к 100 см<sup>3</sup> растворителя для титрования. Применяют в течение 1 ч.

5.3. 2,4,6-триметилпиридин ( $\gamma$ -коллидин) ( $M_r = 121,18$ ), бесцветный, с пределами кипения 168 - 170 °С и коэффициентом преломления ( $n_D^{20}$ )  $1,4982 \pm 0,0005$ . Реактив хранят над активированным алюминием в темной склянке.

5.3.1. Калий фталевокислый кислый (бифталат калия) по соответствующей нормативной документации.

5.4. М-нитрофенол ( $M_r = 139,11$ ), бледно-желтый, с температурой плавления 96 - 97 °С или с требованиями к качеству по соответствующей нормативной документации. Реактив хранят в темной склянке.

### 5.5. Буферный исходный раствор А

5.5.1. Тщательно взвешивают ( $24,2 \pm 0,1$ ) г 2,4,6-триметилпиридина ( $\gamma$ -коллидина) и переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, содержащую 100 см<sup>3</sup> безводного пропан-2-ола или этанола. Затем из мерного цилиндра вместимостью 1 дм<sup>3</sup> добавляют в колбу при непрерывном перемешивании ( $150/c_1 \pm 5$ ) см<sup>3</sup> 0,2 моль/дм<sup>3</sup> спиртового раствора соляной кислоты ( $c_1$  - истинная концентрация раствора соляной кислоты, установленная при градуировке). Добавляют до 1 дм<sup>3</sup> пропан-2-олом или *этанолом* и тщательно перемешивают. Применяют в течение одного месяца.

5.5.2. При отсутствии  $\gamma$ -коллидина готовят кислый буферный раствор бифталата калия (рН - 4). Для приготовления 1 дм<sup>3</sup> буферного раствора ( $10,20 \pm 0,01$ ) г перекристаллизованного бифталата калия растворяют в 20 - 50 см<sup>3</sup> свежeproкипяченной дистиллированной воды, раствор количественно

переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> и при постоянном перемешивании доводят объем до метки прокипяченной дистиллированной водой. Допускается готовить буферный раствор из фиксаля бифталата калия для рН-метрии.

#### 5.6. Буферный исходный раствор В

Тщательно взвешивают (27,8 ± 0,1) г м-нитрофенола и переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, содержащую 100 см<sup>3</sup> безводного пропан-2-ола или этанола. Затем из мерного цилиндра вместимостью 500 см<sup>3</sup> при непрерывном перемешивании добавляют в колбу (50/c<sub>2</sub> ± 1) см<sup>3</sup> 0,2 моль/дм<sup>3</sup> спиртового раствора гидроокиси калия (c<sub>2</sub>- истинная концентрация раствора, установленная при градуировке). Доливают до метки 1 дм<sup>3</sup> пропан-2-олом или этанолом и тщательно перемешивают. Используют раствор в течение одного месяца.

5.7. Соляная кислота, спиртовый раствор, с (HCL) = 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

5.7.1. 9 см<sup>3</sup> соляной кислоты по ГОСТ3118 (ρ<sub>20</sub>= 1,17 - 1,19 г/см<sup>3</sup>) смешивают с 1 дм<sup>3</sup> безводного пропан-2-ола или с 1 дм<sup>3</sup> этилового спирта.

Молярную концентрацию (с<sub>4</sub>) проверяют не реже одного раза в 2 недели с погрешностью не более 0,0005 моль/дм<sup>3</sup> потенциометрическим титрованием (8 ± 0,25) см<sup>3</sup> 0,1 моль/дм<sup>3</sup> спиртового раствора гидроокиси калия, растворенного в 125 см<sup>3</sup> воды, не содержащей углекислого газа.

Молярную концентрацию раствора соляной кислоты определяют по ГОСТ 25794.1.

5.8. Соляная кислота, спиртовый раствор, с (HCL) = 0,2 моль/дм<sup>3</sup>. Готовят раствор и устанавливают молярную концентрацию, при этом берут 18 см<sup>3</sup> соляной кислоты (ρ<sub>20</sub> = 1,17 - 1,19 г/см<sup>3</sup>).

5.9. Пропан-2-ол безводный, содержащий менее 0,1 % (по массе) воды. Если нет обезвоженного реактива, его можно приготовить следующим образом: пропан-2-ол перегоняют, используя колонку с определенным числом теоретических тарелок, первые 10 % и последние фракции выливают или используют молекулярные сита типа Линде 4А<sup>1)</sup>, пропуская растворитель через колонку, заполненную молекулярными ситами кратности 1:10 (1 часть молекулярных сит и 10 частей растворителя).

<sup>1)</sup> Сита типа Линде 4А являются примером пригодной продукции, имеющейся в наличии. Сведения даны для всех, кто пользуется настоящим стандартом

5.9.1. Спирт этиловый по ГОСТ 18300, высшего сорта, перегнанный в колбе с дефлегматором.

5.9.2. Толуол по ГОСТ 5789.

5.10. Калий хлористый по ГОСТ 4234.

Готовят насыщенный раствор хлористого калия (KCL) в воде.

5.11. Гидроокись калия, спиртовой раствор, с (KOH) = 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

5.11.1. Добавляют (6 ± 0,1) г гидроокиси калия (KOH) по ГОСТ 24363 приблизительно к 1 дм<sup>3</sup> безводного пропан-2-ола или к 1 дм<sup>3</sup> этанола в колбе

вместимостью 2 дм<sup>3</sup>. Аккуратно кипятят с обратным холодильником в течение 10 мин, после чего встряхивают до полного растворения. Добавляют не менее 2 г гидроокиси бария Ba(OH)<sub>2</sub> и снова аккуратно кипятят 5 - 10 мин.

Раствор оставляют на 2 дня и фильтруют жидкость через стеклянный или бумажный фильтр. Хранят раствор в химически стойкой склянке.

Бюретка должна быть снабжена трубкой с натронной известью или неволокнистым силикатным абсорбентом, поглощающим CO<sub>2</sub>.

Раствор не должен контактировать с резиновой пробкой, закрывающей склянку, или со смазкой, уплотняющей стеклянную пробку.

Для установки молярной концентрации растворяют 0,1 - 0,15 г бифталата калия (высушенного в течение 2 ч при температуре 105 °С), взвешенного с точностью до 0,0002 г, в 100 см<sup>3</sup> воды, не содержащей углекислого газа.

Допускается готовить раствор бифталата калия по ГОСТ 4919.2, таблица 2.

5.11.2. Молярную концентрацию раствора гидроокиси калия (с<sub>3</sub>), моль/дм<sup>3</sup>, определяют по ГОСТ 25794.1.

За результат определения принимают среднее арифметическое значение не менее трех определений, отличающихся не более чем на 0,0005 моль/дм<sup>3</sup>.

Молярную концентрацию раствора гидроокиси калия проверяют не реже одного раза в две недели.

5.12. Гидроокись калия, спиртовой раствор с (КОН) = 0,2 моль/дм<sup>3</sup>. Готовят, хранят и устанавливают молярную концентрацию по 5.11, при этом берут 12 - 13 г гидроокиси калия и 0,2 - 0,3 г бифталата калия.

5.12.1. Гидроокись калия, спиртовой раствор с (КОН) = 0,05 моль/дм<sup>3</sup>.

Готовят, хранят и устанавливают молярную концентрацию по 5.11, при этом берут (3 + 0,1) г гидроокиси калия и 0,05 - 0,07 г бифталата калия.

5.13. Растворитель для определения кислотных и щелочных чисел.

Смешивают 500 см<sup>3</sup> толуола, 5 см<sup>3</sup> воды и 495 см<sup>3</sup> безводного пропан-2-ола или 700 см<sup>3</sup> толуола, или 300 см<sup>3</sup> этилового спирта.

Растворитель для титрования приготавливают в больших количествах, но ежедневно проводят контрольные испытания перед применением.

Примечание - Для полного растворения тяжелых остатков асфальтовых веществ готовят растворитель для титрования, в котором толуол заменен хлороформом.

5.14. Растворитель для определения кислотности.

Смешивают 300 см<sup>3</sup> этилового спирта и 700 см<sup>3</sup> хлороформа.

5.15. Гидроокись бария по ГОСТ 4107.

5.16. Хлороформ по соответствующей нормативной документации.

5.17. Известь натронная или аскарит по соответствующей нормативной документации.

5.18. Хромовая смесь: калий двуххромовокислый по ГОСТ 4220, кислота серная по ГОСТ 4204, 5 %-ный раствор.



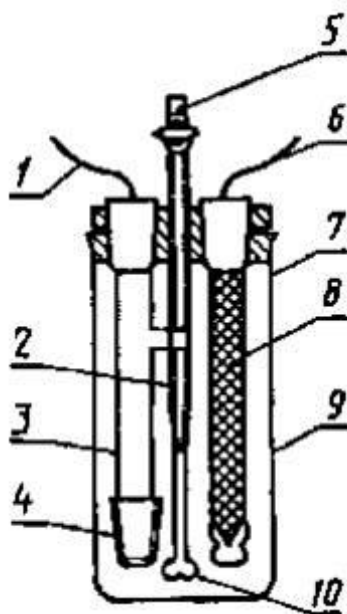
5.19. Сита Линде или цеолит типа NaX или CdA по соответствующей нормативной документации.

## 6. АППАРАТУРА

Устройство для потенциометрического титрования представлено на рисунке 1.

### 6.1. Аппарат для титрования вручную

6.1.1. Измерительный прибор, вольтметр или потенциометр с точностью показаний  $\pm 0,005$  В и чувствительностью  $\pm 0,002$  В, диапазоном измерения не менее  $\pm 0,5$  В в случае использования электродов по 6.1.2 и 6.1.3, когда сопротивление между ними от 0,2 до 20 МОм. Заземляют измерительный прибор и исключают влияние постороннего электрического поля на любую часть поверхности стеклянного электрода, провода стеклянного электрода, титровального стенда или измерительного прибора.



1 - провод для сравнительного электрода; 2 - удлиненный конец бюретки (перед мешалкой); 3 - электрод сравнения; 4 - трубка со стеклянным шлифом у основания; 5 - бюретка; 6 - экранированный провод для стеклянного электрода; 7 - бакелитовая основа; 8 - стеклянный электрод (защищен внутри); 9 - стакан; 10 - пропеллерная мешалка

Рисунок 1 - Устройство для потенциометрического титрования

Примечание - Аппарат может состоять из электронного вольтметра с силой тока на входе менее  $5 \cdot 10^{-12}$  А, сопротивлением электродов 1000 МОм, соединенных с измерительным прибором, снабженным заземленным металлическим экраном, так, чтобы исключить влияние внешнего электростатического поля.

6.1.2. Стеклянный лабораторный электрод карандашного типа длиной от 125 до 180 мм и диаметром от 8 до 14 мм. Электрод должен быть изготовлен из химически стойкой стеклянной трубки с толщиной стенки от 1 до 3 мм. Допускается использовать электроды типа ЭСЛ-43-07 или ЭСЛ-63-07.

Конец электрода, погруженный в раствор, должен быть закрыт стеклом (в виде полушария) с радиусом приблизительно 7 мм, припаянным к трубке электрода. Толщина стекла в полушарии должна быть такой, чтобы сопротивление полушария составляло 100 - 1000 МОм при 25 °С.

Электрод должен содержать воспроизводимую, герметично запаянную жидкостную ячейку для электросоединения с внутренней поверхностью полушария.

Электросоединение от запаянной контактной ячейки к проводу измерительного прибора должно быть окружено электрическим заземленным экраном.

Экран должен быть изолирован от электросоединения изоляционным материалом самого высокого качества, таким как резина или стекло, чтобы сопротивление между экраном и всей длиной электросоединения было более 50000 МОм.

6.1.3. Сравнительный каломельный электрод карандашного типа длиной от 125 до 180 мм и диаметром от 8 до 14 мм.

Этот электрод должен изготавливаться из стекла и снабжаться наружной съемной стеклянной трубкой с запаянным концом, погружаемым в раствор для титрования.

Стеклянная трубка длиной от 8 до 25 мм служит основанием для электрода и должна быть слегка заужена на конус. Запаянный конец электрода должен выступать из трубки на 2 - 20 мм.

Поверхность основания должна быть непрерывной и шероховатой.

Посередине на поверхности основания электрода должно находиться одно или несколько отверстий диаметром 1 мм. Электрод должен содержать необходимое количество ртути, каломель и электрическое соединение с ртутью.

Сравнительный хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М1 или ЭВЛ-1М3.

Сравнительные электроды следует почти полностью наполнить электролитом, насыщенным раствором КСl, который можно пополнять через отверстие электрода, закрываемое пробкой.

Электроды не должны давать утечки электролита более 1 капли за 10 мин (проверка электродов).

Примечание - В этом методе нежелательно применять комбинированные электроды вследствие их плохой чувствительности.

6.1.4. Механическая мешалка со стеклянными лопатками длиной 6 мм в виде пропеллера (рисунок 1), установленными под углом 30 - 45°, или магнитная мешалка.

Корпус двигателя мешалки должен быть заземлен. Работа мешалки не должна вызывать никаких электрических помех.

6.1.5. Бюретка вместимостью 10 см<sup>3</sup> с ценой деления 0,05 см<sup>3</sup> и калиброванная с точностью ± 0,02 см<sup>3</sup> со стеклянным краном на расстоянии 100 - 130 мм от

конца бюретки. Допускается использовать бюретки типов 6-2-5 и 7-2-10 по ГОСТ 29252. Бюретка для гидроокиси калия должна иметь предохранительную трубку, содержащую натронную известь или другое абсорбирующее  $\text{CO}_2$  вещество.

6.1.6. Стаканы для титрования вместимостью  $250 \text{ см}^3$  из боросиликатного стекла с крышкой из органического стекла, в которой имеются отверстия для электродов и бюретки.

Допускается использовать стаканы типа Н-2-250 ТС по ГОСТ 25336.

6.1.7. Титровальный стенд для поддержки электродов, мешалки и бюретки.

Примечание - Целесообразно иметь устройство, позволяющее удалять стакан, не нарушая положения электродов, бюретки и мешалки.

6.2. Аппарат для автоматического титрования

6.2.1. Автоматическое титрование обеспечивает непрерывную подачу титранта со скоростью  $0,2 \text{ см}^3/\text{мин}$  во время титрования и  $0,05 \text{ см}^3/\text{мин}$  в точках перегиба и конечных точках при титровании неводных кислот и щелочей.

6.2.2. Бюретки, работающие от двигателя, с точностью подачи титранта  $\pm 0,01 \text{ см}^3$ .

6.2.3. При проведении титрования записывают относительный потенциал в зависимости от объема титранта.

6.3. Колбы мерные вместимостью  $1000 \text{ см}^3$  по ГОСТ 1770.

6.4. Цилиндры измерительные вместимостью 50, 100 и  $1000 \text{ см}^3$  по ГОСТ 1770.

6.5. Пипетки вместимостью  $10 \text{ см}^3$  по ГОСТ 29228.

6.6. Колбы круглодонные типа КГУ-2-2-1000-34 ТХС по ГОСТ 25336.

6.7. Дефлегматор елочный или шариковый по ГОСТ 25336.

6.8. Холодильник типа ХПТ исполнений 1, 2, 3 по ГОСТ 25336.

6.9. Весы аналитические с погрешностью взвешивания не более  $0,0002 \text{ г}$ .

6.10. Секундомер.

## **7. ПОДГОТОВКА ПРОБЫ**

7.1. Отбор проб производят по ГОСТ 2517.

7.1.1. Пробу анализируемого продукта перемешивают 5 мин стеклянной палочкой или встряхиванием в склянке, заполненной не более  $\frac{2}{3}$  ее объема.

7.2. Подготовка пробы отработанного масла

7.2.1. Необходимо строго соблюдать метод отбора проб, так как сам осадок состоит из компонентов кислотного характера или абсорбирует кислотные компоненты из образца. Нарушение метода отбора проб влияет на результат определения.

Так как во время хранения в отработанном масле происходят качественные изменения, образцы после отбора пробы из системы смазки следует испытывать как можно быстрее, с обязательной записью даты отбора проб и испытания.

7.2.2. Пробу отработанных масел нагревают до  $(60 \pm 5)$  °С в контейнере до тех пор, пока осадок в масле не станет однородной взвесью. Если контейнер изготовлен из жести или стекла и заполнен более чем на  $\frac{3}{4}$  объема, переносят весь образец в чистую стеклянную бутылку вместимостью не менее чем на  $\frac{1}{3}$  больше объема образца. Переносят весь осадок из контейнера в бутылку, энергично взбалтывая содержимое контейнера.

Примечание - Если образцы не содержат осадка, заметного невооруженным глазом, указанную процедуру можно исключить.

7.2.3. После тщательного перемешивания взвесь или часть ее фильтруют через сито с размером ячеек 100 меш для удаления механических примесей.

## **8. ПОДГОТОВКА СИСТЕМЫ ЭЛЕКТРОДОВ**

### **8.1. Хранение электродов**

8.1.1. Стеклоэлектрод не реже одного раза в неделю при постоянном применении промывают, погружая в холодный раствор хромовой смеси на 15 - 30 с. Вместо хромовой смеси можно применять моющий раствор.

Примечание - Электроды не следует оставлять погруженными в хромовую смесь более чем на несколько минут, чтобы избежать их повреждения.

8.1.2. Раствор хлорида калия в каломельном или хлорсеребряном электродах меняют не реже одного раза в неделю. Следует убедиться в присутствии кристаллического хлористого калия. Уровень электролита в электродах должен быть всегда выше уровня жидкости в стакане для титрования.

8.1.3. Если электроды не используют, их погружают в воду. Электроды нельзя оставлять в титрующем растворе на длительное время между титрованиями. Электроды не очень хрупкие, но обращаться с ними следует осторожно.

### **8.2. Подготовка электродов**

8.2.1. Стеклоэлектрод до и после каждого употребления тщательно вытирают чистой мягкой тканью и ополаскивают водой.

8.2.2. Каломельный и хлорсеребряный сравнительные электроды вытирают тканью, осторожно снимают стеклянную трубку у основания и обе поверхности тщательно вытирают.

Вновь свободно надевают трубку и дают стечь нескольким каплям электролита, чтобы смочить стеклянное соединение у основания. Тщательно смачивают поверхности у основания электролитом, плотно устанавливают трубку и ополаскивают электрод водой.

8.2.3. Перед каждым титрованием погружают подготовленные электроды в воду не менее чем на 5 мин и протирают концы электродов сухой тканью, чтобы удалить избыток воды.

### **8.3. Проверка чувствительности электродов**

8.3.1. Систему «измерительный прибор - электрод» испытывают при введении в действие нового прибора, при установлении новых электродов, поочередно погружая электроды в хорошо перемешанную смесь, состоящую из 100 см<sup>3</sup>

растворителя для титрования и  $1,0 - 1,5 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ моль/дм}^3$  спиртового раствора гидроксида калия.

8.3.2. Систему «измерительный прибор - электрод» считают пригодной для применения, если расхождение в потенциале между одними и теми же электродами, погруженными в неводный кислый буферный раствор и растворитель для титрования с раствором гидроксида калия, составляет более 480 мВ.

Примечание - Для получения воспроизводимых значений потенциалов необходимо тщательно промывать электроды, особенно стеклянное соединение у основания, и регулярно испытывать электроды, так как загрязнение может вызвать ненадежные неустойчивые значения потенциалов при титровании. Конечные точки могут быть выбраны как по точкам изгиба на кривой титрования, так и по произвольно установленным потенциалам ячейки.

## 9. ГРАДУИРОВКА АППАРАТУРЫ

9.1. Ежедневно для каждой пары электродов определяют показания измерительного прибора в неводном кислом и щелочном буферных растворах. Это необходимо для выбора конечной точки титрования в том случае, когда на кривой титрования отсутствуют четкие точки перегиба.

9.2. Готовят электроды, затем погружают их в соответствующие неводные буферные растворы и перемешивают в течение 5 мин, поддерживая температуру в пределах  $2 \text{ }^\circ\text{C}$  от температуры, при которой проводят титрование. Регистрируют значение потенциала электродов. Эти показания берут как конечные точки на кривых титрования, не имеющих точек перегиба.

## 10. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

10.1. В стакан для титрования вместимостью  $250 \text{ см}^3$  отбирают массу образца согласно таблице 1 и растворяют в  $125 \text{ см}^3$  растворителя для титрования. Электроды готовят в соответствии с 8.2. Стакан помещают на титровальный стенд, регулируя его положение так, чтобы электроды наполовину были погружены в испытуемый раствор. Включают мешалку и регулируют обороты так, чтобы, несмотря на энергичное перемешивание, раствор не разбрызгивался и в нем не образовывались воздушные пузырьки.

Таблица 1 - Масса пробы для испытания

Кислотное или щелочное число, мг КОН на 1 г продукта	Масса пробы для испытания, г	Погрешность взвешивания, г
0,05 - 1,0	$20,0 \pm 2,0$	0,10
1,0 - 5,0	$5,0 \pm 0,5$	0,02
5 - 20	$1,0 \pm 0,1$	0,005
20 - 100	$0,25 \pm 0,02$	0,001
100 - 250	$0,1 \pm 0,01$	0,0005

Примечание - Для загущенных масел масса пробы для титрования ( $0,7 \pm 0,2$ ) г.

Кислотность определяют в светлых нефтепродуктах, при определении кислотности на анализ берут  $100 \text{ см}^3$  нефтепродукта.

#### 10.2. Определение кислотного числа

Заполняют бюретку  $0,1 \text{ моль/дм}^3$  спиртовым раствором гидроокиси калия (при кислотном числе до  $1 \text{ мг/г}$  -  $0,05 \text{ моль/дм}^3$  спиртовым раствором гидроокиси калия) и помещают в штатив так, чтобы конец бюретки был погружен на  $25 \text{ мм}$  в жидкость в стакане.

Записывают начальный объем раствора в бюретке и показание измерительного прибора (потенциал электродов).

#### 10.3. Метод титрования вручную

10.3.1. Добавляют небольшие порции  $0,1 \text{ моль/дм}^3$  спиртового раствора гидроокиси калия, и после установления постоянного потенциала записывают объем добавляемого раствора из бюретки и показание измерительного прибора.

Примечание - За показания измерительного прибора принимают потенциал, не изменяющийся в течение  $1 \text{ мин}$  более чем на  $5 \text{ мВ}$ . Это означает, что необходимо  $1 - 2 \text{ мин}$  для изменения потенциала на  $100 \text{ мВ}$  при добавлении  $0,05 \text{ см}^3$  раствора. Добавление  $0,1 \text{ см}^3$  требует  $3 - 5 \text{ мин}$ .

10.3.2. В начале титрования, а также в точках перегиба кривой титрования, когда добавление  $0,1 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ моль/дм}^3$  раствора гидроокиси калия вызывает изменение потенциала более чем на  $30 \text{ мВ}$ , добавляют порции раствора по  $0,05 \text{ см}^3$ .

10.3.3. На промежуточных участках, когда добавление  $0,1 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ моль/дм}^3$  спиртового раствора гидроокиси калия вызывает изменение потенциала менее чем на  $30 \text{ мВ}$ , объем титранта увеличивают так, чтобы однократно введенная порция раствора вызывала изменение потенциала не более чем на  $30 \text{ мВ}$ .

10.3.4. Титрование заканчивают, когда потенциал после добавления  $0,1 \text{ см}^3$  раствора гидроокиси калия изменится менее чем на  $5 \text{ мВ}$ , а определяемый потенциал системы указывает на то, что титруемый раствор является более щелочным, чем неводный щелочной буферный раствор.

10.3.5. Удаляют титруемый раствор, промывают электроды и конец бюретки растворителем для титрования, затем пропан-2-олом или этанолом в зависимости от применяемого растворителя и заканчивают промывку дистиллированной водой. Погружают электроды в дистиллированную воду не менее чем на  $5 \text{ мин}$  перед следующим титрованием для восстановления водного гелевого слоя стеклянного электрода. Хранят электроды в дистиллированной воде. Если обнаруживается, что электроды загрязнены, их очистку проводят согласно рисунку 2.

#### 10.4. Метод автоматического титрования

10.4.1. Регулируют аппарат в соответствии с инструкциями изготовителя, чтобы установить потенциал при титровании вручную и обеспечить непрерывную скорость подачи титранта менее чем  $0,2 \text{ см}^3/\text{мин}$  во время титрования и  $0,05 \text{ см}^3/\text{мин}$  в точках перегиба и в конечной точке, соответствующей точке при титровании свежеприготовленного стандартного неводного щелочного буферного раствора.

10.4.2. Проводят титрование с автоматической регистрацией кривой титрования.

Титруют  $0,1 \text{ моль}/\text{дм}^3$  спиртовым раствором гидроокиси калия до получения постоянного потенциала (например, изменение потенциала менее  $5 \text{ мВ}$  при добавлении  $0,1 \text{ см}^3$  раствора гидроокиси калия (автоматическая конечная точка) или до тех пор, пока изменение потенциала щелочного буферного раствора не покажет, что раствор более щелочной, чем свежеприготовленный неводный щелочной буферный раствор (конечная точка выбрана предварительно).

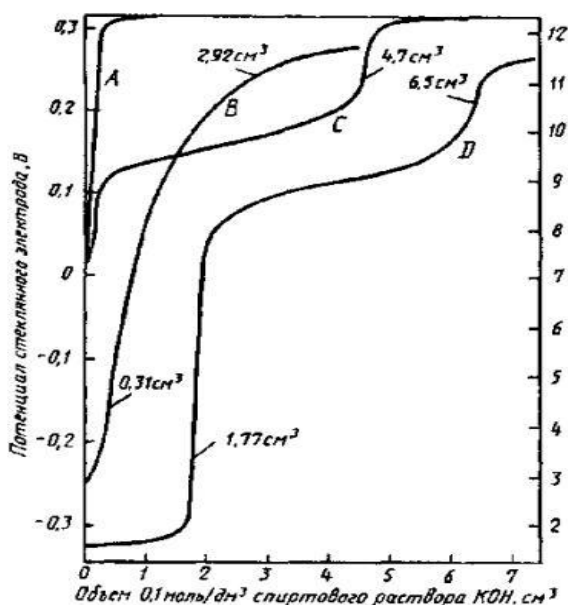


Рисунок 2 - Кривые титрования

A - контрольное определение на  $125 \text{ см}^3$  растворителя для титрования;

B -  $10,00 \text{ г}$  отработанного картерного масла и  $125 \text{ см}^3$  растворителя для титрования.

Так как четких точек перегиба не видно, конечные точки выбирают по показаниям измерительного прибора, полученным на двух неводных буферных растворах;

C -  $10,00 \text{ г}$  масла, содержащего слабую кислоту и  $125 \text{ см}^3$  растворителя для титрования. Конечную точку выбирают в наиболее вертикальной части перегиба;

D -  $10,00 \text{ г}$  масла, содержащего слабые и сильные кислоты и  $125 \text{ см}^3$  растворителя для титрования. Конечные точки выбирают в наиболее вертикальных частях двух точек перегиба

Примечания.

1. На некоторых измерительных приборах знак напряжения противоположный
2. Представленные на рисунке кривые даны для приблизительной оценки, так как в зависимости от типа прибора абсолютные значения потенциала могут меняться.

10.4.3. После окончания титрования промывают электроды и конец бюретки растворителем для титрования, затем пропан-2-олом или этанолом и водой. Погружают электроды в воду не менее чем на 5 мин перед следующим применением, чтобы произошло насыщение водой гелевого слоя стеклянного электрода.

Хранят электроды в дистиллированной воде.

#### 10.5. Контрольное испытание

Для каждой серии образцов проводят контрольный опыт, титруя 125 см<sup>3</sup> растворителя для титрования без анализируемого продукта.

При титровании вручную добавляют 0,1 или 0,05 моль/дм<sup>3</sup> спиртового раствора гидроокиси калия по 0,05 см<sup>3</sup> и записывают показания измерительного прибора и объема раствора из бюретки.

#### 10.6. Определение щелочного числа

10.6.1. Определение проводят, употребляя для титрования спиртовой раствор соляной кислоты 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

10.6.2. Для каждой серии образцов проводят контрольный опыт, титруя 125 см<sup>3</sup> растворителя порциями по 0,05 см<sup>3</sup> спиртового раствора соляной кислоты 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

10.6.3. При обратном титровании после проведения титрования продолжают добавлять из бюретки 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствор соляной кислоты до потенциала на 115 мВ выше установленного для кислого буферного раствора (до рН 2). После того, как потенциал остается постоянным в течение 1 мин, избыток соляной кислоты титруют раствором гидроокиси калия 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, добавляя в один прием по 0,01 - 0,02 см<sup>3</sup>, до потенциала, установленного в кислом буферном растворе (до рН 4), или скачка потенциала в этой области.

#### 10.7. Определение кислотности

10.7.1. Для определения кислотности в стаканчик для титрования наливают 100 см<sup>3</sup> растворителя и титруют его 0,05 моль/дм<sup>3</sup> раствором гидроокиси калия, добавляя по 0,03 см<sup>3</sup> и менее титранта. Титрование ведут до потенциала, установленного в щелочном буферном растворе. Затем в стаканчик наливают 100 см<sup>3</sup> анализируемого продукта и вновь титруют 0,05 моль/дм<sup>3</sup> раствором гидроокиси калия до того же потенциала. Вблизи потенциала буферного раствора после каждого добавления очередной порции титранта ожидают, пока потенциал установится, то есть изменение его будет составлять не более 5 мВ (около 0,1 рН) в течение 30 - 60 с.

## 11. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

### 11.1. Метод титрования вручную



Наносят на график объемы добавляемого 0,1 моль/дм<sup>3</sup> спиртового раствора гидроокиси калия или 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора соляной кислоты соответственно показаниям измерительного прибора (рисунок 2).

Как конечную точку отмечают четкую точку перегиба кривой, которая находится вблизи потенциала свежеприготовленных неводных кислотных и щелочных буферных растворов. В случае кривых\* не имеющих четких точек перегиба (см. рисунок 2, кривая В), за конечные точки принимают потенциал для соответствующих неводных буферных растворов. При титровании отработанных масел за конечную точку принимают точку на кривой, соответствующую показанию измерительного прибора, полученному на свежеприготовленном неводном кислотном буферном растворе.

#### Примечания

1. В точках перегиба кривой титрования добавление порций раствора по 0,05 см вызывает изменение потенциала более чем на 15 мВ и не менее чем на 30 больше значения, полученного при добавлении предыдущих и последующих одинаковых порций. Определенные точки перегиба можно различить только в областях с одинаковыми добавлениями.

2. Совместная работа, проводимая по определению кислотного числа товарных масел, присадок и отработанных масел, показала четкие точки перегиба для свежих масел, присадок и отсутствие или нечеткие точки перегиба для отработанных масел.

#### 11.2. Метод автоматического титрования

Отмечают конечные точки на кривых титрования, полученных, как и в методе титрования вручную.

11.3. Расчет кислотного, щелочного чисел и кислотности применим к методу титрования вручную и методу автоматического титрования.

11.3.1. Общее кислотное число  $K_1$  в миллиграммах гидроокиси калия на 1 г продукта вычисляют по формуле

$$K_1 = \frac{(V_1 - V_0) \cdot c_3 \cdot 56,1}{m_1},$$

где  $V_0$  - объем 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора гидроокиси калия, израсходованный на титрование контрольного опыта до значения ЭДС в щелочном буферном растворе или до скачка потенциала в этой области, см;

$V_1$  - объем 0,1 или 0,05 моль/дм<sup>3</sup> раствора гидроокиси калия, израсходованный на титрование образца до значения ЭДС в щелочном буферном растворе или до скачка потенциала в этой области, см;

$m_1$  - масса анализируемого продукта, г;

$c_3$  - концентрация раствора гидроокиси калия, моль/дм,

56,1 - эквивалентная масса гидроокиси калия, г.

11.3.2. Кислотное число сильных кислот  $K_2$  в миллиграммах гидроокиси калия на 1 г продукта вычисляют по формуле

$$K_2 = \frac{(V_3 c_3 + V_2 c_4) \cdot 56,1}{m_1}$$

где  $V_2$  - объем 0,1 или 0,05 моль/дм<sup>3</sup> раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование контрольного опыта до значения ЭДС в кислом неводном буферном растворе или до скачка потенциала в этой области, см;

$V_3$  - объем 0,1 или 0,05 моль/дм<sup>3</sup> раствора гидроокиси калия, израсходованный на титрование образца до значения ЭДС в кислом неводном буферном растворе или до скачка потенциала в этой области, см;

$c_4$  - концентрация раствора соляной кислоты, определенная по 5.7.2, моль/дм.

11.3.3. Щелочное число сильных оснований  $\text{Щ}_1$  в миллиграммах гидроокиси калия на 1 г продукта вычисляют по формуле

$$K_2 = \frac{(V_4 c_4 + V_0 c_3) \cdot 56,1}{m_1}$$

где  $V_4$  - объем 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование образца до значения ЭДС в щелочном буферном растворе или до скачка потенциала в этой области, см<sup>3</sup>;

$m_2$  - масса анализируемого продукта, г.

11.3.4. Общее щелочное число  $\text{Щ}_2$  в миллиграммах гидроокиси калия на 1 г продукта, определенное прямым титрованием, вычисляют по формуле

$$\text{Щ}_2 = \frac{(V_5 - V_2) \cdot c_4 \cdot 56,1}{m_2},$$

где  $V_5$  - объем 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование образца до значения ЭДС в кислом буферном растворе или до скачка потенциала в этой области, см.

11.3.5. Общее щелочное число  $\text{Щ}_3$  в миллиграммах гидроокиси калия на 1 г продукта, определенное обратным титрованием, вычисляют по формуле

$$\text{Щ}_3 = \frac{[(V_6 - V_2) \cdot c_4 - V_7 c_3] \cdot 56,1}{m_2},$$

где  $V_6$  - объем 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора соляной кислоты, добавляемый к раствору анализируемого продукта, см;

$V_7$  - объем 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора гидроокиси калия, израсходованный на титрование избытка соляной кислоты до значения ЭДС в кислом буферном растворе или до скачка потенциала в этой области, см<sup>3</sup>.

11.3.6. Кислотность  $K_3$  в миллиграммах гидроокиси калия на 100 см<sup>3</sup> нефтепродукта вычисляют по формуле

$$K_3 = V_8 \cdot c_3 \cdot 56,1,$$

где  $V_8$  - объем 0,05 моль/дм<sup>3</sup> раствора гидроокиси калия, израсходованный на титрование до значения ЭДС в щелочном буферном растворе, см.

11.3.7. За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов не менее двух последовательных определений, расхождения между которыми не превышают значений, указанных в таблицах 2 - 5.

## 12. ТОЧНОСТЬ МЕТОДА

### 12.1. Кислотное число

#### 12.1.1. Сходимость

Расхождения между последовательными результатами испытания, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянно действующих условиях на идентичном исследуемом материале при нормальной и правильной эксплуатации, не должны превышать средних значений, приведенных в таблице 2, более одного случая из двадцати.

Таблица 2- Сходимость при определении кислотного числа, %

Характеристика титрования	Товарные масла и концентраты присадки в точках перегиба		Отработанные масла в конечных точках буферных растворов	
	Ручное	Автоматическое	Ручное	Автоматическое
Тип титрования				
Процент средних значений	7	6	5	12

#### 12.1.2. Воспроизводимость

Расхождения между двумя единственными и независимыми результатами, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном исследуемом материале при нормальной и правильной эксплуатации, не должны превышать средних значений, приведенных в таблице 3, более одного случая из двадцати.

Таблица 3- Воспроизводимость при определении кислотного числа, %

Характеристика титрования	Товарные масла и концентраты присадки в точках перегиба		Отработанные масла в конечных точках буферных растворов	
	Ручное	Автоматическое	Ручное	Автоматическое
Тип титрования				
Процент средних значений	20	28	39	44

### 12.2. Кислотное число сильных кислот

Данные точности для кислотного числа сильных кислот не разработаны ввиду редкого обнаружения (появления) его при анализе образцов.

### 12.3. Щелочное число и кислотность

#### 12.3.1. Сходимость

Результаты двух последовательных определений, полученные одним лаборантом на одной и той же аппаратуре и пробе продукта в одинаковых условиях, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождения между ними не превышают значений, указанных в таблицах 4 и 5.

#### 12.3.2. Воспроизводимость

Результаты испытаний, полученные разными лаборантами в разных лабораториях на одной и той же пробе продукта, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождения между ними не превышают значений, указанных в таблицах 4 и 5.

Таблица 4 - Сходимость и воспроизводимость при определении щелочного числа

Щелочное число, мг. КОН/г	Сходимость, мг КОН/г	Воспроизводимость, мг КОН/г
От 0,05 до 1,0	0,02	0,04
Св. 1,0 » 5,0	0,1	0,2
» 5,0 » 20,0	0,5	1,0
» 20,0 » 100	2,0	4,0
» 100 » 250	5,0	10,0

Таблица 5 - Сходимость и воспроизводимость при определении кислотности

Кислотность, мг КОН/100 см <sup>3</sup>	Сходимость, мг КОН/100 см <sup>3</sup>	Воспроизводимость, мг КОН/100 см <sup>3</sup>
До 0,5	0,10	0,6
Св. 0,5 до 1,0	0,15	0,7
» 1,0 » 2,0	0,20	0,8
» 2,0 » 5,0	0,20	1,5

### 13. ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЯ

Протокол испытания должен содержать следующее:

- а) тип и идентификацию испытуемого продукта;
- б) ссылку на данный международный стандарт или национальный стандарт;
- в) результат испытания;
- г) любое отклонение по соглашению или другим документам от установленной методики;
- д) дату испытания.

#### **ПРИЛОЖЕНИЕ А**

*(обязательное)*

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ ЧИСЕЛ ОСНОВАНИЙ И СОЛЕЙ, ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ СУЛЬФОНАТНЫХ И АЛКИЛСАЛИЦИЛАТНЫХ ПРИСАДОК

Для анализа присадок 0,1 - 0,2 г присадки ( $m_3$ ) взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г и растворяют ее в растворителе, приготовленном по 5.13, взятом в объеме по 10.1.

#### А.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНОГО ЧИСЛА, ОБУСЛОВЛЕННОГО НАЛИЧИЕМ ГИДРООКСИ КАЛЬЦИЯ И УГЛЕКИСЛОГО КАЛЬЦИЯ В КАЛЬЦИЕВЫХ СУЛЬФОНАТНЫХ ПРИСАДКАХ

А.1.1. Раствор присадки титруют 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствором соляной кислоты по 5.7 до скачка потенциала, прибавляя в один прием по 0,1 см<sup>3</sup>, а после изменения потенциала более чем на 15 мВ (рН 0,25) - по 0,05 см<sup>3</sup>. Наличие

скачка потенциала примерно на 100 - 130 мВ больше потенциала щелочного буферного раствора (в области примерно 9,3 - 8,8 рН) указывает на присутствие в присадке гидроокиси кальция.

А.1.2. Если при прямом титровании не наблюдается скачка потенциала или он получается недостаточно четким, массу уменьшают до 0,07 - 0,09 г. Если и в этом случае скачок потенциала отсутствует, то гидроокись кальция отсутствует.

А.1.3. Общее щелочное число определяют обратным титрованием по 10.6.3.

А.1.4. Обработка результатов

А.1.4.1. Щелочное число, обусловленное наличием гидроокиси кальция,  $Щ_4$ , в миллиграммах КОН на 1 г присадки, вычисляют по формуле

$$Щ_4 = \frac{V_9 \cdot c_2 \cdot 56,1}{m_3},$$

где  $V_9$  - объем 0,1 моль/дм раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование до скачка потенциала, см.

А.1.4.2. Пересчет щелочного числа  $Щ_4$  на массовую долю окиси кальция  $Щ_5$  в процентах производят по формуле

$$Щ_5 = \frac{0,50 \cdot Щ_4 \cdot 100}{1000},$$

где 0,50 - отношение эквивалента окиси кальция к эквиваленту гидроокиси калия.

А.1.4.3. Общее щелочное число  $Щ_3$  вычисляют по 11.3.3.

А.1.4.4. Щелочное число, обусловленное наличием углекислого кальция,  $Щ_6$ , в миллиграммах КОН на 1 г присадки, вычисляют по формуле

$$Щ_6 = Щ_3 - Щ_4.$$

А.1.4.5. Пересчет щелочного числа  $Щ_6$  массовую долю окиси кальция  $Щ_7$  в процентах производят по формуле

$$Щ_7 = \frac{0,50 \cdot Щ_6 \cdot 100}{1000},$$

А.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНОГО ЧИСЛА, ОБУСЛОВЛЕННОГО НАЛИЧИЕМ ГИДРООКИСИ БАРИЯ И УГЛЕКИСЛОГО БАРИЯ В БАРИЕВЫХ СУЛЬФОНАТНЫХ ПРИСАДКАХ

А.2.1. Если начальная ЭДС меньше ЭДС, установленной в щелочном буферном растворе, в присадке присутствует гидроокись бария.

А.2.2. Если начальная ЭДС равна или больше ЭДС, установленной в щелочном буферном растворе, гидроокись бария в присадке отсутствует.

А.2.3. Общее щелочное число определяют обратным титрованием по 10.6.3.

А.2.4. Обработка результатов

А.2.4.1. Щелочное число, обусловленное наличием гидроокиси бария,  $Щ_1$ , в миллиграммах КОН на 1 г присадки, вычисляют по 11.3.3.

А.2.4.2. Пересчет щелочного числа  $Щ_1$  на массовую долю окиси бария  $Щ_8$  в процентах производят по формуле

$$\text{Щ}_8 = \frac{1,37 \cdot \text{Щ}_1 \cdot 100}{1000},$$

где 1,37 - соотношение эквивалентов окиси бария и гидроокиси калия.

Примечание - Если в присадке содержатся примеси в виде гидроокиси калия или едкого натра, то их определяют вместе с гидроокисью бария.

А.2.4.3. Общее щелочное число  $\text{Щ}_3$  вычисляют по 11.3.5.

А.2.4.4. Щелочное число, обусловленное наличием углекислого бария,  $\text{Щ}_9$ , вычисляют по формуле

$$\text{Щ}_9 = \text{Щ}_3 - \text{Щ}_1.$$

А.2.4.5. Пересчет щелочного числа  $\text{Щ}_9$  на массовую долю окиси бария  $\text{Щ}_{10}$  в процентах производят по формуле

$$\text{Щ}_{10} = \frac{1,37 \cdot \text{Щ}_9 \cdot 100}{1000},$$

### А.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНОГО ЧИСЛА, ОБУСЛОВЛЕННОГО НАЛИЧИЕМ АЛКИЛСАЛИЦИЛАТА КАЛЬЦИЯ, ГИДРООКИСИ КАЛЬЦИЯ И УГЛЕКИСЛОГО КАЛЬЦИЯ В КАЛЬЦИЕВЫХ АЛКИЛСАЛИЦИЛАТНЫХ ПРИСАДКАХ

А.3.1. Содержание в присадке гидроокиси кальция определяют так же, как и для сульфатных кальциевых присадок.

А.3.2. Общее щелочное число определяют обратным титрованием по первому скачку потенциала. После достижения первого скачка потенциала продолжают титрование до второго скачка потенциала для определения содержания алкилсалициловой кислоты, образовавшейся при разложении соляной кислотой алкилсалицилата кальция.

А.3.3. Обработка результатов

А.3.3.1. Щелочное число, обусловленное наличием гидроокиси кальция,  $\text{Щ}_<$ , в миллиграммах КОН на 1 г присадки, и массовую долю окиси кальция  $\text{Щ}_5$  в процентах вычисляют так же, как для сульфатных присадок.

А.3.3.2. Общее щелочное число  $\text{Щ}_3$  вычисляют по 11.3.5.

А.3.3.3. Щелочное число, обусловленное наличием алкилсалицилата кальция,  $\text{Щ}_{11}$ , выраженное в миллиграммах КОН на 1 г присадки, вычисляют по формуле

$$\text{Щ}_{11} = \frac{(V_{10} - V_{11}) \cdot c_1 \cdot 56,1}{m_2},$$

где  $V_{10}$  - объем 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора гидроокиси калия, израсходованный на титрование до второго скачка потенциала, см<sup>3</sup>;

$V_{11}$  - объем 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора гидроокиси калия, израсходованный на титрование до первого скачка потенциала, см<sup>3</sup>.

А.3.3.4. Пересчет щелочного числа  $\text{Щ}_{11}$  на массовую долю окиси кальция  $\text{Щ}_{12}$  в процентах производят по формуле

$$\text{Щ}_{12} = \frac{0,50 \cdot \text{Щ}_{11} \cdot 100}{1000}.$$

А.3.3.5. Щелочное число, обусловленное наличием углекислого кальция.  $\text{Щ}_{13}$  вычисляют по разности общего щелочного числа и суммы щелочных чисел, обусловленных наличием алкилсалицилата кальция

$$\text{Щ}_{13} = \text{Щ}_3 - (\text{Щ}_4 + \text{Щ}_{11}).$$

А.3.3.6. Пересчет щелочного числа  $\text{Щ}_{13}$  на массовую долю окиси кальция  $\text{Щ}_{14}$  в процентах производят по формуле

$$\text{Щ}_{14} = \frac{0,50 \cdot \text{Щ}_{13} \cdot 100}{1000}.$$

## **Лабораторная работа № 6**

### **Ацидиметрия в среде протогенного растворителя в фармацевтическом анализе**

Неводное титрование органических оснований и их солей выполняют, используя в качестве растворителей уксусную кислоту, уксусный ангидрид, муравьиную кислоту или их сочетания. Титрантом служит раствор хлорной кислоты ( $\text{HClO}_4$ ), индикаторами – кристаллический фиолетовый, тропеолин 00, малахитовый зеленый, метиловый фиолетовый.

Метод основан на солеобразовании слабого органического основания с титрантом в среде протогенного растворителя, усиливающего основные свойства анализируемого вещества.

Метод неводного титрования в среде протогенного растворителя может применяться для определения:

1. **Оснований** – кофеин, нитроксолин, диазепам (сибазон), фтивазид, изониазид, метамизол-натрий (анальгин), аминалон, кислота аминокaproновая, никотинамид).

2. **Солей** – хлорпромазина гидрохлорид (аминазин), дифенгидрамина гидрохлорид (димедрол), бендазола гидрохлорид (дибазол), тримеперидина гидрохлорид (промедол), апрофен, эфедрина гидрохлорид, папаверина гидрохлорид, кокаина гидрохлорид, эpineфрин (адреналин), норэpineфрин (норадреналин), кодеина фосфат, тиамин хлорид и т.д.

## **ТИТРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ**

### ***Раствор хлорной кислоты (0,1 моль/л)***

$\text{HClO}_4$  М.м. 100,46

1 мл раствора содержит 0,01005 г хлорной кислоты.

**Приготовление.** 8,2 мл 72% или 11,7 мл 57% водного раствора хлорной кислоты смешивают с 500 мл ледяной уксусной кислоты в мерной колбе вместимостью 1 л. Колбу помещают в холодную воду и прибавляют постепенно при помешивании уксусный ангидрид в количестве 32 или 45 мл соответственно. После охлаждения объем раствора доводят ледяной уксусной кислотой до 1 л и оставляют на 24 ч. Содержание воды определяют по методу К. Фишера, если необходимо, прибавлять воду или уксусный ангидрид до получения содержания воды в количестве от 0,01 до 0,2% и оставляют на 24 ч.

**Установка титра.** Около 0,15 г (точная навеска) гидрофталата калия, предварительно тонко измельченного и высушенного при 120°C в течение 2 ч, растворяют в 20 мл ледяной уксусной кислоты и титруют приготовленным раствором хлорной кислоты в присутствии 2 капель раствора кристаллического фиолетового до перехода фиолетовой окраски в голубовато-зеленую.

Параллельно проводят контрольный опыт.

Поправочный коэффициент вычисляют по первому способу, где  $T=0,02042$ .

#### ***Раствор хлорной кислоты (0,05 моль/л)***

1 мл раствора содержит 0,005025 г хлорной кислоты.

**Приготовление.** 50 мл раствора хлорной кислоты (0,1 моль/л) точно отмеривают из бюретки в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят объем раствора ледяной уксусной кислотой до метки.

**Установка титра** – как описано при установке титра раствора 0,1 моль/л. Навеску гидрофталата калия берут около 0,08 г (точная навеска)  $T=0,01021$ .

#### ***Раствор хлорной кислоты (0,02 моль/л)***

1 мл раствора содержит 0,002009 г хлорной кислоты.

**Приготовление.** 20 мл раствора хлорной кислоты (0,1 моль/л) помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят объем раствора ледяной уксусной кислотой до метки.

**Установка титра.** Около 0,15 г гидрофталата калия (точная навеска), предварительно тонко измельченного и высушенного при 120°C в течение 2ч, помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют в ледяной уксусной кислоте и доводят объем раствора той же кислотой до метки.

К 10 мл полученного раствора прибавляют 15 мл ледяной уксусной кислоты и титруют, как в случае раствора 0,1 моль/л. Поправочный коэффициент с учетом разведения вычисляют по первому способу, где  $T=0,004084$ .

#### ***Раствор хлорной кислоты (0,01 моль/л)***

1 мл раствора содержит 0,001005 г хлорной кислоты.



**Приготовление.** 10 мл раствора хлорной кислоты (0,1 моль/л) точно отмеривают из бюретки в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят объем раствора ледяной уксусной кислотой до метки.

**Установка титра.** Около 0,15 г гидрофталата калия (точная навеска), предварительно тонко измельченного и высушенного при 120°C в течение 2ч, помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют в ледяной уксусной кислоте и доводят объем раствора той же кислотой до метки.

К 5 мл полученного раствора прибавляют 15 мл ледяной уксусной кислоты и титруют, как в случае раствора 0,1 моль/л. Поправочный коэффициент с учетом разведения вычисляют по первому способу, где  $T=0,002042$ .

## ИНДИКАТОРЫ

### *Кристаллический фиолетовый*

Гексаметил-п-розанилин-хлорид (ч.д.а.)

$C_{25}H_{30}ClN_3$  М.м. 408,0

Бронзовые блестящие кристаллы или кристаллический порошок темно-зеленого цвета. Растворим в воде, 95% спирте и ледяной уксусной кислоте.

Переход окраски при неводном титровании от фиолетовой (щелочная) через сине-зеленую (нейтральная) к желтовато-зеленой (кислая).

**Раствор индикатора в ледяной уксусной кислоте.** 0,1 г индикатора растворяют в ледяной уксусной кислоте и доводят объем раствора той же кислотой до 100 мл.

### *Метиловый фиолетовый.*

Смесь тетра-, пента- и гексаметил-п-розанилин-хлоридов с преобладанием пентаметил-п-розанилин-хлорида (ч.д.а.)

$C_{24}H_{28}ClN_3$  М.м. 393,96

Темно-зеленый порошок с металлическим блеском. Растворим в воде и 95% спирте.

Переход окраски от желтой к зеленой в пределах pH от 0,1 до 1,5 и от зеленой к фиолетовой в пределах pH от 1,5 до 3,2.

**Раствор индикатора.** 0,1 г индикатора растворяют в воде и доводят объем раствора водой до 100 мл.

**Раствор индикатора в ледяной уксусной кислоте.** 0,1 г индикатора растворяют в ледяной уксусной кислоте и доводят объем раствора той же кислотой до 100 мл.

## РЕАКТИВЫ

### *Муравьиная кислота (ч.д.а.)*

$HCOOH$  М.м. 46,03

Бесцветная прозрачная жидкость с резким запахом, смешивается с водой во всех соотношениях. Растворима в 95% спирте и эфире. Содержание основного вещества не менее 99,7%. Температура кипения от 100 до 101°С. Температура кристаллизации не ниже 7,5°С. Плотность от 1,22 до 1,221. Содержание уксусной кислоты не более 0,05%, щавелевой – не более 0,005%. Нелетучий остаток не более 0,002%.

#### ***Уксусная кислота ледяная (х.ч.)***

$\text{CH}_3\text{COOH}$  М.м. 60,05

Температура кипения от 118 до 119°С.

Содержание уксусной кислоты не менее 99,8%.

В коническую колбу вместимостью 100 мл с притертой пробкой наливают 10 мл воды, прибавляют около 2 г (точная навеска) испытуемой уксусной кислоты и титруют раствором едкого натра (1 моль/л) до слабо-розового окрашивания (индикатор – фенолфталеин).

1 мл раствора едкого натра (1 моль/л) соответствует 0,06005 г  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Нелетучий остаток не более 0,001%. Хлоридов не более 0,0002%. Сульфатов не более 0,0003%. Тяжелых металлов не более 0,0002%. Железа не более 0,0002%.

2 мл испытуемой кислоты (с точностью до 0,1 мл) помещают в колбу, прибавляют 10 мл воды и 0,1 мл раствора перманганата калия (0,1 моль/л). Розовое окрашивание должно сохраняться в течение 30 мин.

Ледяная уксусная кислота, применяемая в качестве растворителя при неводном титровании, должна выдерживать следующее дополнительное испытание.

10 мл испытуемой кислоты (с точностью до 0,1 мл) помещают в колбу, прибавляют 10 мл концентрированной серной кислоты, смесь охлаждают до температуры 5°С, прибавляют 1 мл 5% раствора бихромата калия и перемешивают. Одновременно готовят контрольный раствор, для чего в колбу прибавляют 10 мл воды, 10 мл концентрированной серной кислоты, 1 мл 5% раствора бихромата калия и перемешивают. Испытуемый и контрольный растворы оставляют на 30 мин. Затем к обоим растворам прибавляют по 50 мл воды, перемешивают и охлаждают до комнатной температуры. По охлаждении к растворам прибавляют по 2 г йодида натрия (0,1 моль/л) до обесцвечивания раствора.

Разность между количеством тиосульфата натрия, пошедшего на титрование испытуемого и контрольного растворов, не должна быть более 0,4 мл.

#### ***Уксусный ангидрид (ч.д.а.)***

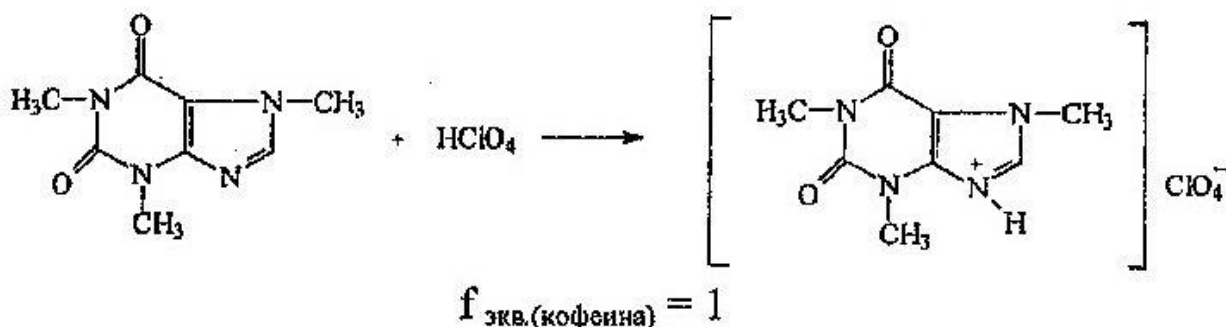
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{O}$  М.м. 102,09

Бесцветная прозрачная жидкость с резким запахом. В водных растворах быстро гидролизуется, образуя уксусную кислоту. Содержание уксусного ангидрида не менее 99,0%. Температура кипения от 138 до 141 °С. Плотность от 1,0790 до 1,0820. Хлоридов не более 0,0001%. Сульфатов не более 0,0005%. Тяжелых металлов не более 0,002%.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВАНИЙ

### 1. Кофеин.

Реакция идет по третичному атому азота имидазольного цикла в девятом положении.



Индикатор – кристаллический фиолетовый.

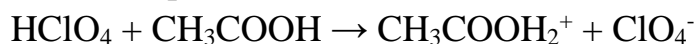
В основе лежат следующие стадии:

1. Протонирование основания (усиление основных свойств):



ледяная

2. Отнятие протона от титранта:

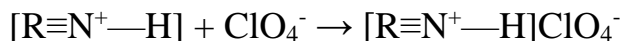


ион

ацилония

перхлорат-ион

3. Солеобразование (нейтрализация):



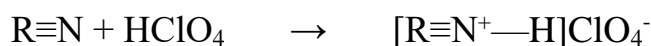
перхлораткофеина

4. Регенерация растворителя:

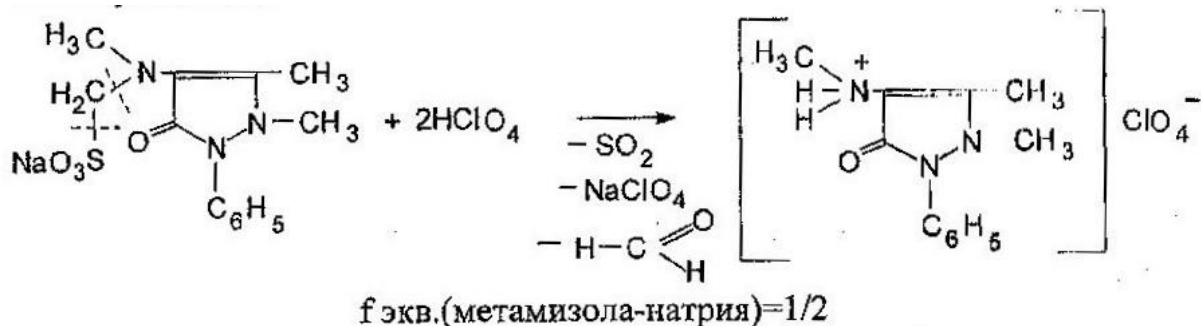


Суммарно:

$\text{CH}_3\text{COOH}$



## 2. Метамизол-натрий (анальгин).



Титруется как однокислотное основание – протекает реакция гидролитического расщепления и солеобразования.

Индикатор – кристаллический фиолетовый.

## 3. Аминалон.

В среде безводной уксусной кислоты подавляются кислотные свойства групп кислого характера и усиливаются основные свойства групп основного характера.



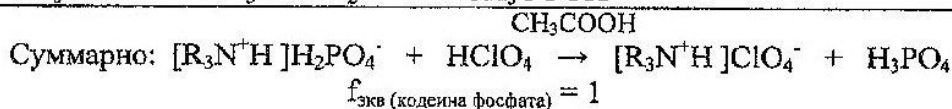
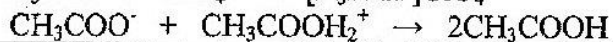
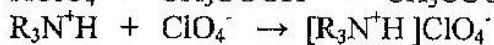
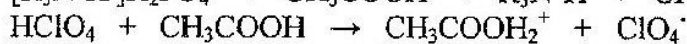
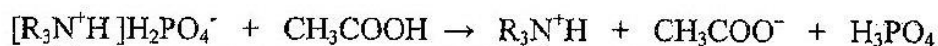
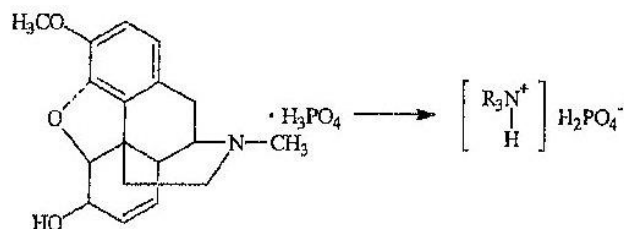
$$f_{\text{экв}}(\text{аминолона}) = 1$$

Индикатор – кристаллический фиолетовый.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЕЙ

### 1. Кодеина фосфат.

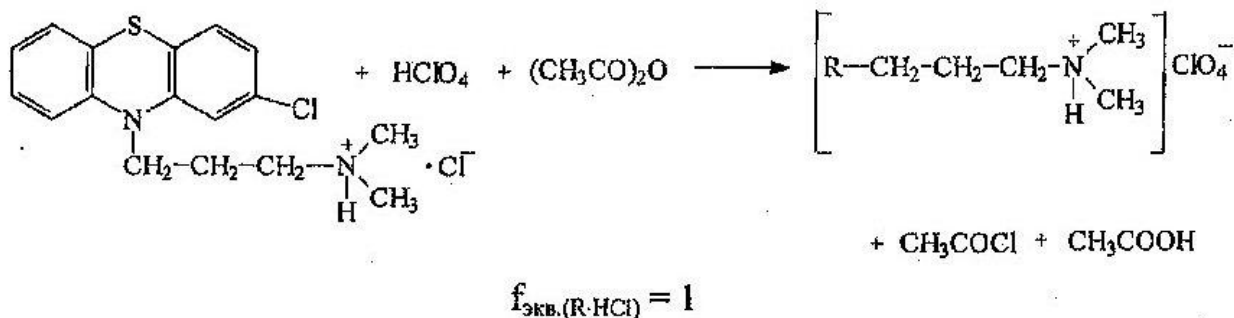
Протонирование идёт по третичному атому азота.



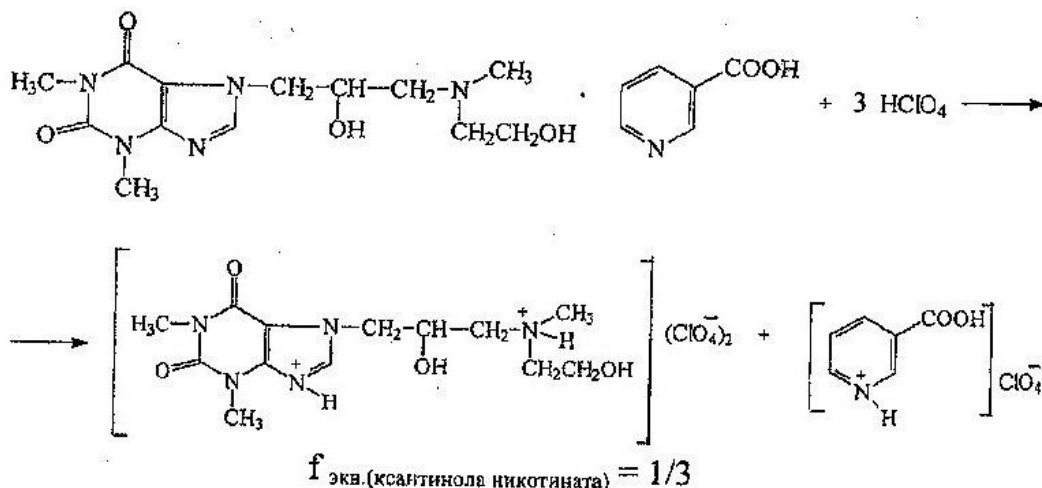
Индикатор – кристаллический фиолетовый.

### 2. Хлорпромазина гидрохлорид (аминазин).

Титрование проводят в присутствии уксусного ангидрида для связывания хлорид-ионов.



### 3. Ксантинола никотинат.



Определяют в смеси ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида, образование соли проходит по трем третичным атомам азота.

## VII. Материально-техническое обеспечение

Лекции обеспечены переносной мультимедийной системой из ноутбука и проектора, лабораторные работы – необходимым набором оборудования и реактивов: спектрофотометр СФ-26, весы технические, весы аналитические, компьютер, сушильный шкаф, центрифуга, полярограф, вольтметр В7-38, мешалки магнитные, рН-метр 410, рефрактометр, вытяжной шкаф, газожидкостной хроматограф, прибор для проведения анализов методом инверсионной вольтамперометрии, кулонометр, лабораторные столы и стулья, химическая посуда, химические реактивы, пламенный фотометр.

### VIII. Сведения об обновлении рабочей программы дисциплины

№п.п.	Обновленный раздел рабочей программы дисциплины	Описание внесенных изменений	Реквизиты документа, утвердившего изменения
1.			
2.			

### II. Содержание дисциплины, структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и видов учебных занятий

Наименование разделов и тем	Всего часов	Аудиторные занятия			Самостоятельная работа
		Лекции	Лабораторные работы	Контроль	
Тема 1. Развитие химии неводных растворов	8	1	3	2	2
Тема 2. Теории кислот и оснований	10	1	3	3	3
Тема 3. Влияние растворителей на свойства кислот и оснований	10	1	3	3	3
Тема 4. Измерение рН в неводных и смешанных растворах	10	1	3	3	3
Тема 5. Классификация и основные характеристики неводных растворов	9	1	3	2	3
Тема 6. Амфотерные растворители. Спирты.	10	1	3	3	3
Тема 7. Кислотные растворители. Безводная серная кислота.	9	1	3	2	3

Тема 8. Безводная уксусная кислота.	9	1	3	2	3
Тема 9. Жидкий фтористый водород	9	1	3	2	3
Тема 10. Основные растворители. Жидкий аммиак.	10	1	3	3	3
Тема 11. Жидкие органические амины	10	1	3	3	3
Тема 12. Диполярные апротонные растворители. Диметилсульфоксид.	10	1	3	3	3
Тема 13. Органические амиды	10	1	3	3	3
Тема 14. Кетоны	10	1	3	3	3
Тема 15. Апротонные растворители. Углеводороды и их галогенпроизводные	10	1	3	3	3
<b>Итого</b>	<b>144</b>	<b>15</b>	<b>45</b>	<b>40</b>	<b>44</b>

### III. Образовательные технологии

Учебная программа – наименование разделов и тем (в строгом соответствии с разделом II РПД)	Вид занятия	Образовательные технологии

Наименование разделов и тем	Вид занятия			Образовательные технологии
	Лекции	Лабораторные работы	Контроль	
Тема 1. Развитие химии неводных растворов				
Тема 2. Теории кислот и оснований				
Тема 3. Влияние растворителей на свойства кислот и оснований				
Тема 4. Измерение рН в неводных и смешанных растворах				
Тема 5. Классификация и основные характеристики неводных растворов				
Тема 6. Амфотерные растворители. Спирты.				
Тема 7. Кислотные растворители. Безводная серная кислота.				
Тема 8. Безводная уксусная кислота.				
Тема 9. Жидкий фтористый водород				
Тема 10. Основные растворители. Жидкий аммиак.				
Тема 11. Жидкие органические амины				
Тема 12. Диполярные апротонные растворители. Диметилсульфоксид.				
Тема 13. Органические амиды				



Тема 14.Кетоны				
Тема 15. Апротонные растворители. Углеводороды и их галогенпроизводные				

#### IV. Оценочные материалы для проведения текущей и промежуточной аттестации

##### 1. Типовые контрольные задания для проверки уровня сформированности компетенции М-ОПК-1.1. Использует существующие и разрабатывает новые методики получения и характеристики веществ и материалов для решения задач в избранной области химии или смежных наук

Этап формирования компетенции, в котором участвует дисциплина	Типовые контрольные задания для оценки знаний, умений, навыков (2-3 примера)	Показатели и критерии оценивания компетенции, шкала оценивания
<b>Владеть:</b> владеть сертифицированными методиками химического анализа различных объектов.	(Кейс для владеть + уметь)  <b>Кейс 1:</b> Известно, что кремнийорганические соединения могут растворяться в жидком фтористом водороде. Назовите условия, которые необходимо соблюдать, чтобы провести такой опыт: А. температура; Б. материал, из которого может быть изготовлено оборудование; В. Меры предосторожности.	1 балл за каждый правильный ответ.
<b>Уметь:</b> использовать имеющееся оборудование в соответствии с требованиями сертифицированных методик.	<b>Кейс 2.</b> Необходимо провести рН-потенциометрическое титрование раствора пальмитиновой кислоты в метаноле. Назовите условия проведения эксперимента: А. Титрант; Б. Индикаторный электрод; В. Электрод сравнения.	1 балл за каждый правильный ответ.
<b>Знать:</b> правила проведения химического анализа в соответствии с метрологическими требованиями.	<b>Тест 1.</b> Укажите правильный ответ. При определении рН водно-этанольного раствора в качестве индикаторного используется электрод: А. Стекланный;	

	<p>Б. Каломельный; В. Платиновый.</p> <p>Тест 2. Укажите правильный ответ. При добавлении ацетона в водный раствор уксусной кислоты её степень диссоциации:</p> <p>А. Увеличивается; Б. Уменьшается; В. Остается неизменной.</p>	
--	--	--

**2. Типовые контрольные задания для проверки уровня сформированности компетенции М-ОПК-1.2. Использует современное оборудование, программное обеспечение и профессиональные базы данных для решения задач в избранной области химии или смежных наук**

<b>Этап формирования компетенции, в котором участвует дисциплина</b>	<b>Типовые контрольные задания для оценки знаний, умений, навыков (2-3 примера)</b>	<b>Показатели и критерии оценивания компетенции, шкала оценивания</b>
<b>Промежуточный</b> <b>Владеть:</b> компьютерными программами статистической и графической обработки экспериментальных данных.	<p>Кейс на владеть + уметь</p> <p><b>Задание 1.</b> С использованием программы Excel найдите молярный коэффициент поглощения, используя данные, представленные в Практическом задании 1. Представьте результат измерений в соответствии с требованиями ИЮПАК</p>	1 балл за правильно выполненное задание
<b>Уметь:</b> представить результаты проведенных измерений в соответствии с рекомендациями ИЮПАК.	<b>Задание 2.</b> С использованием программы Origin найдите молярный коэффициент поглощения, используя данные, представленные в Практическом задании 1. Представьте результат измерений в соответствии с требованиями ИЮПАК	1 балл за правильно выполненное задание
<b>Знать:</b> методики статистической обработки результатов научного эксперимента.	<p><b>Тест 1.</b> Укажите правильный ответ. От какого из представленных ниже параметров зависит коэффициент Стьюдента?</p> <p>А. Среднего арифметического; Б. Стандартного отклонения; В. Числа измерений; Г. Дисперсии.</p> <p><b>Тест 2.</b> Статистической гипотезой называют утверждение, позволяющее определить:</p> <p>А. Наличие грубого промаха; Б. Величину стандартного отклонения;</p>	1 балл за правильный ответ

	В. Уровень доверительной вероятности; Г. Минимальное число измерений.	
--	--	--

### 3. Типовые контрольные задания для проверки уровня сформированности компетенции М-ОПК-2.1. Проводит критический анализ результатов собственных экспериментальных и расчетно-теоретических работ, корректно интерпретирует их

Этап формирования компетенции, в котором участвует дисциплина	Типовые контрольные задания для оценки знаний, умений, навыков (2-3 примера)	Показатели и критерии оценивания компетенции, шкала оценивания
<b>Промежуточный</b> <b>Владеть:</b> навыками калибровки используемых приборов и оборудования.	<b>Кейс (на владеть + уметь):</b> <b>Задание 1.</b> Проверьте электродную функцию стеклянного электрода в соответствии с методикой Лабораторной работы 1.	1 балл за правильно выполненное задание
<b>Уметь:</b> провести проверку работоспособности используемых приборов и их соответствия метрологическим требованиям.	<b>Задание 2.</b> Проведите калибровку мерной посуды в соответствии с методикой Лабораторной работы 2.	1 балл за правильно выполненное задание
<b>Знать:</b> научные принципы калибровки используемого оборудования.	<b>Задание 3.</b> Проверьте калибровку спектрофотометра СФ-2000 в соответствии с методикой Лабораторной работы 3.	1 балл за правильно выполненное задание

### 4. Типовые контрольные задания для проверки уровня сформированности компетенции М-ОПК-2.2. Формулирует заключения и выводы по результатам анализа литературных данных, собственных экспериментальных и расчетно-теоретических работ в избранной области химии или смежных наук

Этап формирования компетенции, в котором участвует дисциплина	Типовые контрольные задания для оценки знаний, умений, навыков (2-3 примера)	Показатели и критерии оценивания компетенции, шкала оценивания
<b>Владеть:</b> методами качественного и количественного определения веществ в неводных растворах.	(Кейс для владеть + уметь) <b>Кейс 1:</b> Необходимо количественно определить дифениламин методом титрования. Назовите условия эксперимента: А. Растворитель; Б. Титрант; В. Индикатор.	1 балл за каждое правильно названное вещество.

<p><b>Уметь:</b> подобрать необходимый растворитель для анализа того или иного вещества или смеси веществ.</p>	<p>(Кейс для владеть + уметь)</p> <p><b>Кейс 2:</b> Необходимо количественно определить нерастворимую в воде высшую карбоновую кислоту (например, стеариновую) методом титрования. Назовите условия эксперимента:  А. Растворитель;  Б. Титрант;  В. Индикатор.</p>	<p>1 балл за каждое правильно названное вещество.</p>
<p><b>Знать:</b> свойства неводных растворителей, их взаимодействие с растворенным веществом, области применения, особенности протекания химических реакций в неводных растворах, современные взгляды на природу кислотных и основных свойств веществ.</p>	<p><b>Тест 1.</b> Укажите правильные ответы.  К диполярным апротонным растворителям относятся:  А. Этилендиамин;  Б. Диметилсульфоксид;  В. Гексаметилфосфотриамид;  Г. Дихлорметан;  Д. Диметилформаид.</p> <p><b>Тест 2.</b> Укажите правильный ответ. Способностью растворять белки, не разрушая их химической структуры обладает:  А. Жидкий фтористый водород;  Б. Жидкий аммиак;  В. Безводная уксусная кислота.</p>	<p>1 балл за каждый правильный ответ.</p>

## V. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

### 1) Рекомендуемая литература

#### а) Основная литература:

1. Валова (Копылова), В. Д. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : практикум / В. Д. Вало́ва (Копылова), Е. И. Паршина. - 5-е изд., стер. - Москва : Издательско-торговая корпорация «Дашков и К°», 2023. - 198 с. - ISBN 978-5-394-05402-0. - Текст : электронный. - URL: <https://znanium.com/catalog/product/2082446> (дата обращения: 02.10.2023).
2. Аналитическая химия : учебник [Электронный ресурс] / Н.И. Мовчан, Р.Г. Романова, Т.С. Горбунова [и др.]. — М. : ИНФРА-М, 2017. — 394 с. — (Высшее образование). — Режим доступа: <https://znanium.com/go.php?id=770791>

#### б) Дополнительная литература:

1. Аналитическая химия: химические методы анализа: Учебное пособие / Под ред. Петрухина О.М. - Москва : Лаборатория знаний, 2017. - 467 с.: ISBN 978-5-00101-554-3. - Текст : электронный. - URL: <https://znanium.com/catalog/product/975091> (дата обращения: 21.06.2021).

2. Аналитическая химия : учебник [Электронный ресурс] / Н.И. Мовчан, Р.Г. Романова, Т.С. Горбунова [и др.]. — М. : ИНФРА-М, 2017. — 394 с. — (Высшее образование). — Режим доступа: <http://znanium.com/go.php?id=770791>

3. Аналитическая химия: учебное пособие / А.И. Апарнев, Т.П. Александрова, А.А. Казакова, О.В. Карунина ; Министерство образования и науки Российской Федерации, Новосибирский государственный технический университет. - Новосибирск : НГТУ, 2015. - 92 с. : схем., табл. - Библиогр.: с. 86-87. - ISBN 978-5-7782-2710-1 ; То же [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=438291>

3. Аналитическая химия: учебное пособие / А.И. Апарнев, Т.П. Александрова, А.А. Казакова, О.В. Карунина ; Министерство образования и науки Российской Федерации, Новосибирский государственный технический университет. - Новосибирск : НГТУ, 2015. - 92 с. : схем., табл. - Библиогр.: с. 86-87. - ISBN 978-5-7782-2710-1 ; То же [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=438291>

## 2) Программное обеспечение

### а) Лицензионное программное обеспечение

MS Windows 10, MS Office 2016

### б) Свободно распространяемое программное обеспечение

Google Chrome

Яндекс Браузер

Kaspersky Endpoint Security 10

Многофункциональный редактор ONLYOFFICE

ОС Linux Ubuntu

### 3) Современные профессиональные базы данных и информационные справочные системы

Explore Chemistry <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

## 4) Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети

«Интернет», необходимых для освоения дисциплины

7. Электронная библиотека по химии и технике <http://rushim.ru/books/books.htm>

8. Химический портал ChemPort.Ru <http://www.chemport.ru>

9. Электронная библиотека учебных материалов по химии на портале Chemnet <http://www.chem.msu.su/rus/elibrary>

10. Российский химико-аналитический портал <http://www.anchem.ru/>

11. Сайт о химии <http://xumuk.ru/>

12. Сайт Chemworld.Narod.Ru -Мир химии <http://chemworld.narod.ru>

## **VI. Методические материалы для обучающихся по освоению дисциплины**

### **Задания для самостоятельной работы студентов:**

8. Напишите реакции автопротолиза безводных серной и муравьиной кислот, метанола. Назовите ионы лиония и лиата.
9. Назовите самые сильные кислоту и основание в воде, этаноле, жидком аммиаке.
10. Укажите рН нейтральной среды в воде, жидком аммиаке, этаноле.
11. Приведите примеры нивелирующего и дифференцирующего эффектов растворителя.
12. Как изменится сила диэтиламина в безводной муравьиной кислоте?
13. В каких случаях диэлектрическая проницаемость сильно сказывается на реакции между кислотой и основанием, в каких случаях ее роль незначительна?
14. Какими преимуществами обладает метод титрования в неводных средах?

### **Вопросы для подготовки к экзамену по дисциплине**

1. Развитие химии неводных растворов.
2. Теория кислот и оснований Бренстеда–Лоури
3. Классификация неводных растворителей.
4. Важнейшие характеристики неводных растворителей.
5. Сольватация в неводных и смешанных растворах.
6. Особенности протекания кислотно-основных, обменных, окислительно-восстановительных реакций в неводных растворах.
7. Электродные потенциалы в неводных растворах.
8. Кислотность неводных и смешанных растворов. Шкала кислотности растворителей,
9. Определение рН неводных и смешанных растворов, инструментальные методы, электродные системы.
10. Нивелирующее и дифференцирующее действие растворителей. Влияние кислотно-основных свойств, диэлектрической проницаемости, сольватирующей способности растворителя на электролитическую диссоциацию растворенного вещества.
11. Кислотные растворители. Особенности протекания химических реакций в кислотных растворителях. Области применения кислотных растворителей.
12. Основные растворители. Особенности протекания химических реакций в основных растворителях. Области применения основных растворителей.

13. Амфотерные растворители. Особенности протекания химических реакций в спиртах. Области применения амфотерных растворителей.
14. Апротонные растворители. Особенности протекания химических реакций в диполярных апротонных растворителях. Области применения диполярных апротонных растворителей.
15. Титрование в неводных растворителях. Оборудование и приемы работы, применяемые при титровании в неводных растворителях.
16. Применение метода полярографии для анализа веществ в неводных и водно-органических растворах. Области применения. Оборудование.

### Практическое задание 1.

По данным таблицы постройте график, проведите его линеаризацию и статистическую обработку параметров регрессии.

X	Y
2	0.48
2.5	0.56
3	0.64
3.5	0.69
4	0.76
4.5	0.83

## Методические указания к выполнению лабораторных работ

### *Лабораторная работа № 1.*

#### **Потенциометрическое титрование смеси органических кислот в неводной среде.**

Цель работы: 1. Определение массовой доли двух органических кислот при их совместном присутствии.

2. Освоение метода потенциометрического титрования.

Необходимые приборы, посуда, реактивы: 1) Ионметр рН-340 – 1 шт., 2) магнитная мешалка – 1 шт, 3) индикаторный платиновый электрод – 1 шт., 4) хлор-серебряный электрод сравнения – 1 шт., 5) аналитические весы – 1 шт., 6) бюкс на 50 мл – 1 шт, 7) мерный цилиндр на 25 мл – 1 шт., 8) Смесь органических кислот, 0,01 Н раствор гидроксида натрия.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Основным преимуществом использования неводных растворителей в качестве среды титрования для определения различных веществ является то, что в среде неводных растворителей можно дифференцированно титровать смеси электролитов, которые в водных растворах имеют близкие значения констант диссоциации, например, смеси изомеров, представителей одного гомологического ряда, кислот, оснований, солей и т.д. Дифференцированное действие растворителей определяется их кислотно-основными свойствами, способностью образовывать водородные связи, диэлектрической

проницаемостью, сольватирующей способностью и т.д. Под влиянием этих свойств растворителя сила электролитов может изменяться в широких пределах, меняя тем самым константу диссоциации слабых электролитов, в частности, например, карбоновых кислот. При замене растворителя слабый электролит может превратиться в сильный и наоборот. Например, уксусная кислота в воде является слабым электролитом, тогда как в жидком аммиаке она проявляет свойства сильного электролита. Хлороводород в воде является сильным электролитом, а в гексане или бензоле является неэлектролитом.

В данной работе методом потенциометрического титрования определяют массовые доли двух органических кислот при их совместном присутствии. Для анализа взяты одноосновная кислота – ди- 2- этилгексилфосфорная (Д2ЭГФК-Н(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) и двухосновная – моно-2-этилгексилфосфорная кислота (М2ЭГФК- Н<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)PO<sub>4</sub>). С целью увеличения диссоциации титруемых кислот, титрование проводят в неводной среде ( этиловом спирте ).

Порядок выполнения работы.

Прежде чем приступить к выполнению работы необходимо включить в сеть рН – метр и прогреть его в течение 15-20 минут.

9. Смесь органических кислот берут у лаборанта.

10. Пустой бюкс вместе с крышкой взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.

11. В бюкс помещают 2-3 капли смеси кислот, закрывают крышкой и вновь взвешивают на аналитических весах.

12. К взвешенной навеске смеси кислот добавляют 25 мл этилового спирта.

13. В полученный раствор помещают магнит, бюкс ставят на магнитную мешалку и включают перемешивание.

14. Затем в бюкс опускают систему электродов таким образом, чтобы они не мешали вращению магнита, а шарик стеклянного электрода должен полностью находиться под слоем раствора (в качестве индикаторного электрода служит стеклянный, а электродом сравнения -хлорсеребряный).

15. Для измерения рН раствора на панели рН – метра включают кнопки: «анионит» и «Рх» в левом ряду кнопок и кнопку шкалы в интервале рН от –1 до 19 в правом ряду. Значение рН раствора определяют по положению стрелки на шкале.

16. Титрование смеси кислот проводят 0,05 Н раствором щелочи (NaOH) добавляя её порциями по 0,1 мл. Титрование заканчивают, добавив 6-7 порций раствора титранта после прохождения второй точки эквивалентности. Результаты титрования заносят в табл.4

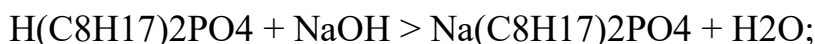
Таблица 4

№ п/п	Объём NaOH, мл	рН - среды	ΔрН /ΔV

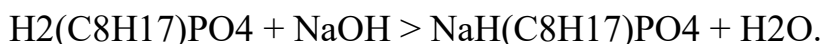


9. По полученным данным строят графики в координатах  $pH = f(V \text{ NaOH})$  и  $\Delta pH/\Delta V = f(V \text{ NaOH})$ , по которым определяют две точки эквивалентности, т.е. определяют объём щелочи, израсходованный на титрование смеси кислот.

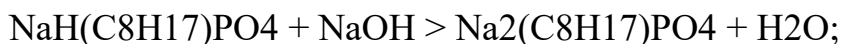
Первый скачок титрования ( $V$ ) соответствует полному титрованию одноосновной ди-2-этилгексилфосфорной кислоты по схеме:



и титрованию по первой ступени моно-2-этилгексилфосфорной кислоты:



Второй скачок на кривой титрования соответствует реакции:



Объём щелочи  $V_1$  пойдёт на нейтрализацию одноосновной кислоты и половины двухосновной, а объём  $V_2$  – на нейтрализацию второй половины двухосновной кислоты. Отсюда объём щелочи, израсходованный на нейтрализацию двухосновной моно-2-этилгексилфосфорной кислоты будет равен:

$$V_3 = V_{M2ЭГФК} = 2(V_2 - V_1),$$

а объём щелочи, израсходованный на нейтрализацию ди-

2-этилгексилфосфорной кислоты:  $V_{D2ЭГФК} = V_1 - V_{M2ЭГФК} = V_1 - V_3$ .

Тогда массовую долю кислот в навеске исходной смеси можно рассчитать по формуле:

$$\omega_{M2ЭГФК} = \frac{2(V_2 - V_1) \cdot N(NaOH) \cdot Э(M2ЭГФК)}{1000} \cdot \frac{100}{m}; \quad (32)$$

$$\omega_{D2ЭГФК} = \frac{(V_1 - V_3) \cdot N(NaOH) \cdot Э(D2ЭГФК)}{1000} \cdot \frac{100}{m}; \quad (33)$$

где:  $m$  – навеска смеси кислот, г.

Навеска смеси кислот определяется по разности масс бюкса со смесью кислот ( $m_c$ ) и пустого бюкса ( $m_o$ ):  $m = m_c - m_o$ .

$Э_{M2ЭГФК} = 105$ ,  $Э_{D2ЭГФК} = 322$ .

## **Лабораторная работа №2**

### **Определение числа нейтрализации нефтепродуктов методом потенциометрического титрования (методика по ГОСТ)**

1.1. Настоящий стандарт устанавливает метод определения общего кислотного числа, кислотного числа сильных кислот, кислотности, общего щелочного числа, щелочного числа сильных щелочей в нефтепродуктах и

смазочных материалах. Он применим для определения кислот с константой диссоциации больше  $10^{-9}$ ; слабые кислоты с константой диссоциации менее  $10^{-9}$  не мешают определению.

Примечание - В товарных и отработанных маслах соединения кислого характера включают органические и минеральные кислоты, эфиры, фенольные соединения, лактоны, смолы, соли тяжелых металлов, соли аммония и других слабых оснований, соли многоосновных кислот, а также ингибиторы и детергенты.

1.2. Этот метод характеризует относительное изменение масел в процессе окисления, не зависящее от цвета и других свойств масел.

Несмотря на то, что титрование проводят в условиях равновесия, метод не применяют для измерения абсолютного кислотного или щелочного числа, по которому можно определить поведение масла в условиях эксплуатации. Не установлена зависимость между поведением масла при коррозии и кислотными и щелочными числами.

Примечание - Метод цветного индикаторного титрования указан в ГОСТ 28255. Кислотные числа, полученные потенциометрическим методом, могут соответствовать или нет полученным по методу ГОСТ 28255, но обычно они того же порядка.

1.3. Товарные и отработанные нефтепродукты могут содержать кислотные компоненты, присутствующие как присадки или как продукты распада, образовавшиеся в условиях эксплуатации, например продукты окисления. Относительное количество этих веществ может быть определено титрованием щелочами.

Кислотное число позволяет оценить количество кислотных компонентов масла в условиях испытания. Кислотное число применяется в качестве руководства для контроля качества смазочного масла.

Иногда его используют как оценку характера изменения смазочного материала при эксплуатации.

Содержание компонентов следует устанавливать опытным путем. Так как множество продуктов окисления является причиной повышения кислотного числа и органические кислоты обладают различными коррозионными свойствами, представленный метод нельзя применять для определения коррозионности масла в условиях эксплуатации. Не установлена зависимость между кислотным числом и коррозионной агрессивностью масла по отношению к металлам.

Кислотное число можно определить в компаундированных моторных маслах. *Настоящий стандарт не распространяется на электроизоляционные масла.*

### **3. ОПРЕДЕЛЕНИЯ**

В настоящем стандарте применяют следующие термины:

3.1. Общее кислотное число  $K_1$  (суммарное кислотное число сильных и слабых кислот) - количество щелочи, выраженное в миллиграммах гидроксида калия

(KOH) на 1 г образца, необходимое для потенциометрического титрования испытуемой массы в определенном растворителе от начального показания измерительного прибора до показания свежеприготовленного щелочного неводного буферного раствора или четкой точки перегиба, как указано в стандарте.

3.2. Кислотное число сильных кислот  $K_2$ - количество щелочи, выраженное в миллиграммах гидроокиси калия (KOH) на 1 г образца, необходимое для потенциометрического титрования испытуемой массы в определенном растворителе от начального показания измерительного прибора до показания свежеприготовленного кислотного неводного раствора или четкой точки перегиба, как указано в стандарте.

3.3. Кислотность  $K_3$ - количество щелочи, выраженное в миллиграммах гидроокиси калия (KOH) на 100 см<sup>3</sup> образца, необходимое для потенциометрического титрования испытуемой массы в определенном растворителе - от начального показания измерительного прибора до показания свежеприготовленного щелочного неводного буферного раствора или четкой точки перегиба, как указано в стандарте.

3.4. Общее щелочное число  $\text{Щ}_2$ - количество щелочи, выраженное в миллиграммах гидроокиси калия (KOH) на 1 г образца, необходимое для потенциометрического титрования испытуемой массы в определенном растворителе от начального показания измерительного прибора до показания свежеприготовленного кислого неводного буферного раствора или четкой точки перегиба, как указано в стандарте.

3.5. Щелочное число сильных оснований  $\text{Щ}_1$  - количество щелочи, выраженное в миллиграммах гидроокиси калия (KOH) на 1 г образца, необходимое для потенциометрического титрования испытуемой массы в определенном растворителе от начального показания измерительного прибора до показания свежеприготовленного щелочного неводного буферного раствора или четкой точки перегиба, как указано в стандарте.

#### **4. СУЩНОСТЬ МЕТОДА**

Массу для испытания растворяют в определенном растворителе и титруют потенциометрически спиртовым раствором гидроокиси калия или соляной кислоты при использовании стеклянного, каломельного или хлорсеребряного электродов.

Показания измерительного прибора наносят на график вручную или автоматически относительно соответствующих объемов титрующего раствора. Берут только четкие точки перегиба на кривой титрования. В случае, когда на кривой нет четкой точки перегиба, конечные точки берут по показаниям измерительного прибора, соответствующим показаниям для неводных кислотных и щелочных буферных растворов.

#### **5. РЕАКТИВЫ**

Для анализа применяют реактивы х.ч. или ч.д.а. и только дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

#### 5.1. Неводный кислый буферный раствор

5.1.1. 10 см<sup>3</sup> буферного исходного раствора А добавляют к 100 см<sup>3</sup> растворителя для титрования. Применяют в течение 1 ч.

5.1.2. 50 см<sup>3</sup> буферного исходного раствора А

#### 5.2. Неводный щелочной буферный раствор

10 см<sup>3</sup> буферного исходного раствора В добавляют к 100 см<sup>3</sup> растворителя для титрования. Применяют в течение 1 ч.

5.3. 2,4,6-триметилпиридин ( $\gamma$ -коллидин) ( $M_r = 121,18$ ), бесцветный, с пределами кипения 168 - 170 °С и коэффициентом преломления ( $n_D^{20}$ )  $1,4982 \pm 0,0005$ . Реактив хранят над активированным алюминием в темной склянке.

5.3.1. Калий фталевокислый кислый (бифталат калия) по соответствующей нормативной документации.

5.4. М-нитрофенол ( $M_r = 139,11$ ), бледно-желтый, с температурой плавления 96 - 97 °С или с требованиями к качеству по соответствующей нормативной документации. Реактив хранят в темной склянке.

#### 5.5. Буферный исходный раствор А

5.5.1. Тщательно взвешивают ( $24,2 \pm 0,1$ ) г 2,4,6-триметилпиридина ( $\gamma$ -коллидина) и переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, содержащую 100 см<sup>3</sup> безводного пропан-2-ола или этанола. Затем из мерного цилиндра вместимостью 1 дм<sup>3</sup> добавляют в колбу при непрерывном перемешивании ( $150/c_1 \pm 5$ ) см<sup>3</sup> 0,2 моль/дм<sup>3</sup> спиртового раствора соляной кислоты ( $c_1$  - истинная концентрация раствора соляной кислоты, установленная при градуировке). Добавляют до 1 дм<sup>3</sup> пропан-2-олом или *этанолом* и тщательно перемешивают. Применяют в течение одного месяца.

5.5.2. При отсутствии  $\gamma$ -коллидина готовят кислый буферный раствор бифталата калия (рН - 4). Для приготовления 1 дм<sup>3</sup> буферного раствора ( $10,20 \pm 0,01$ ) г перекристаллизованного бифталата калия растворяют в 20 - 50 см<sup>3</sup> свежeproкипяченной дистиллированной воды, раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> и при постоянном перемешивании доводят объем до метки прокипяченной дистиллированной водой. Допускается готовить буферный раствор из фиксанала бифталата калия для рН-метрии.

#### 5.6. Буферный исходный раствор В

Тщательно взвешивают ( $27,8 \pm 0,1$ ) г м-нитрофенола и переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, содержащую 100 см<sup>3</sup> безводного пропан-2-ола или этанола. Затем из мерного цилиндра вместимостью 500 см<sup>3</sup> при непрерывном перемешивании добавляют в колбу ( $50/c_2 \pm 1$ ) см<sup>3</sup> 0,2 моль/дм<sup>3</sup> спиртового раствора гидроокиси калия ( $c_2$  - истинная концентрация раствора, установленная при градуировке). Доливают до метки 1 дм<sup>3</sup> пропан-2-олом или

этанолом и тщательно перемешивают. Используют раствор в течение одного месяца.

5.7. Соляная кислота, спиртовой раствор,  $c(\text{HCL}) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>.

5.7.1. 9 см<sup>3</sup> соляной кислоты по ГОСТ3118 ( $\rho_{20} = 1,17 - 1,19$  г/см<sup>3</sup>) смешивают с 1 дм<sup>3</sup> безводного пропан-2-ола или с 1 дм<sup>3</sup> этилового спирта.

Молярную концентрацию ( $c_4$ ) проверяют не реже одного раза в 2 недели с погрешностью не более 0,0005 моль/дм<sup>3</sup> потенциометрическим титрованием  $(8 \pm 0,25)$  см<sup>3</sup> 0,1 моль/дм<sup>3</sup> спиртового раствора гидроксида калия, растворенного в 125 см<sup>3</sup> воды, не содержащей углекислого газа.

Молярную концентрацию раствора соляной кислоты определяют по ГОСТ 25794.1.

5.8. Соляная кислота, спиртовой раствор,  $c(\text{HCL}) = 0,2$  моль/дм<sup>3</sup>. Готовят раствор и устанавливают молярную концентрацию, при этом берут 18 см<sup>3</sup> соляной кислоты ( $\rho_{20} = 1,17 - 1,19$  г/см<sup>3</sup>).

5.9. Пропан-2-ол безводный, содержащий менее 0,1 % (по массе) воды. Если нет обезвоженного реактива, его можно приготовить следующим образом: пропан-2-ол перегоняют, используя колонку с определенным числом теоретических тарелок, первые 10 % и последние фракции выливают или используют молекулярные сита типа Линде 4А<sup>1)</sup>, пропуская растворитель через колонку, заполненную молекулярными ситами кратности 1:10 (1 часть молекулярных сит и 10 частей растворителя).

<sup>1)</sup> Сита типа Линде 4А являются примером пригодной продукции, имеющейся в наличии. Сведения даны для всех, кто пользуется настоящим стандартом

5.9.1. Спирт этиловый по ГОСТ 18300, высшего сорта, перегнанный в колбе с дефлегматором.

5.9.2. Тoluол по ГОСТ 5789.

5.10. Калий хлористый по ГОСТ 4234.

Готовят насыщенный раствор хлористого калия (KCL) в воде.

5.11. Гидроокись калия, спиртовой раствор,  $c(\text{KOH}) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>.

5.11.1. Добавляют  $(6 \pm 0,1)$  г гидроксида калия (KOH) по ГОСТ 24363 приблизительно к 1 дм<sup>3</sup> безводного пропан-2-ола или к 1 дм<sup>3</sup> этанола в колбе вместимостью 2 дм<sup>3</sup>. Аккуратно кипятят с обратным холодильником в течение 10 мин, после чего встряхивают до полного растворения. Добавляют не менее 2 г гидроксида бария  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и снова аккуратно кипятят 5 - 10 мин.

Раствор оставляют на 2 дня и фильтруют жидкость через стеклянный или бумажный фильтр. Хранят раствор в химически стойкой склянке.

Бюретка должна быть снабжена трубкой с натронной известью или неволокнистым силикатным абсорбентом, поглощающим  $\text{CO}_2$ .

Раствор не должен контактировать с резиновой пробкой, закрывающей склянку, или со смазкой, уплотняющей стеклянную пробку.

Для установки молярной концентрации растворяют 0,1 - 0,15 г бифталата калия (высушенного в течение 2 ч при температуре 105 °С), взвешенного с точностью до 0,0002 г, в 100 см<sup>3</sup> воды, не содержащей углекислого газа.

Допускается готовить раствор бифталата калия по ГОСТ 4919.2, таблица 2.

5.11.2. Молярную концентрацию раствора гидроокиси калия (с<sub>3</sub>), моль/дм<sup>3</sup>, определяют по ГОСТ 25794.1.

За результат определения принимают среднее арифметическое значение не менее трех определений, отличающихся не более чем на 0,0005 моль/дм<sup>3</sup>.

Молярную концентрацию раствора гидроокиси калия проверяют не реже одного раза в две недели.

5.12. Гидроокись калия, спиртовой раствор с (КОН) = 0,2 моль/дм<sup>3</sup>. Готовят, хранят и устанавливают молярную концентрацию по 5.11, при этом берут 12 - 13 г гидроокиси калия и 0,2 - 0,3 г бифталата калия.

5.12.1. Гидроокись калия, спиртовой раствор с (КОН) = 0,05 моль/дм<sup>3</sup>.

Готовят, хранят и устанавливают молярную концентрацию по 5.11, при этом берут (3 + 0,1) г гидроокиси калия и 0,05 - 0,07 г бифталата калия.

5.13. Растворитель для определения кислотных и щелочных чисел.

Смешивают 500 см<sup>3</sup> толуола, 5 см<sup>3</sup> воды и 495 см<sup>3</sup> безводного пропан-2-ола или 700 см<sup>3</sup> толуола, или 300 см<sup>3</sup> этилового спирта.

Растворитель для титрования приготавливают в больших количествах, но ежедневно проводят контрольные испытания перед применением.

Примечание - Для полного растворения тяжелых остатков асфальтовых веществ готовят растворитель для титрования, в котором толуол заменен хлороформом.

5.14. Растворитель для определения кислотности.

Смешивают 300 см<sup>3</sup> этилового спирта и 700 см<sup>3</sup> хлороформа.

5.15. Гидроокись бария по ГОСТ 4107.

5.16. Хлороформ по соответствующей нормативной документации.

5.17. Известь натронная или аскарит по соответствующей нормативной документации.

5.18. Хромовая смесь: калий двуххромовокислый по ГОСТ 4220, кислота серная по ГОСТ 4204, 5 %-ный раствор.

5.19. Сита Линде или цеолит типа NaX или CdA по соответствующей нормативной документации.

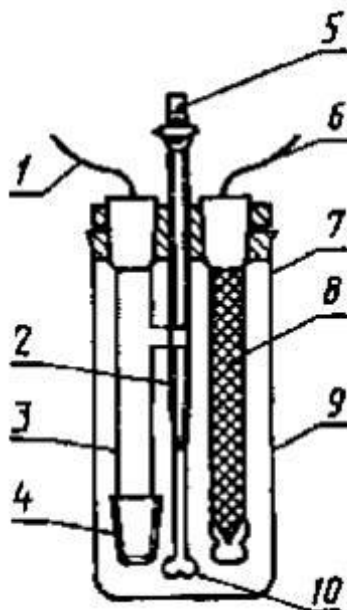
## 6. АППАРАТУРА

Устройство для потенциметрического титрования представлено на рисунке 1.

6.1. Аппарат для титрования вручную

6.1.1. Измерительный прибор, вольтметр или потенциометр с точностью показаний  $\pm 0,005$  В и чувствительностью  $\pm 0,002$  В, диапазоном измерения не менее  $\pm 0,5$  В в случае использования электродов по 6.1.2 и 6.1.3, когда

сопротивление между ними от 0,2 до 20 МОм. Заземляют измерительный прибор и исключают влияние постороннего электрического поля на любую часть поверхности стеклянного электрода, провода стеклянного электрода, титровального стенда или измерительного прибора.



1 - провод для сравнительного электрода; 2 - удлиненный конец бюретки (перед мешалкой); 3 - электрод сравнения; 4 - трубка со стеклянным шлифом у основания; 5 - бюретка; 6 - экранированный провод для стеклянного электрода; 7 - бакелитовая основа; 8 - стеклянный электрод (защищен внутри); 9 - стакан; 10 - пропеллерная мешалка

Рисунок 1 - Устройство для потенциометрического титрования

Примечание - Аппарат может состоять из электронного вольтметра с силой тока на входе менее  $5 \cdot 10^{-12}$  А, сопротивлением электродов 1000 МОм, соединенных с измерительным прибором, снабженным заземленным металлическим экраном, так, чтобы исключить влияние внешнего электростатического поля.

6.1.2. Стеклянный лабораторный электрод карандашного типа длиной от 125 до 180 мм и диаметром от 8 до 14 мм. Электрод должен быть изготовлен из химически стойкой стеклянной трубки с толщиной стенки от 1 до 3 мм. Допускается использовать электроды типа ЭСЛ-43-07 или ЭСЛ-63-07.

Конец электрода, погруженный в раствор, должен быть закрыт стеклом (в виде полушария) с радиусом приблизительно 7 мм, припаянным к трубке электрода. Толщина стекла в полушарии должна быть такой, чтобы сопротивление полушария составляло 100 - 1000 МОм при 25 °С.

Электрод должен содержать воспроизводимую, герметично запаиваемую жидкостную ячейку для электросоединения с внутренней поверхностью полушария.

Электросоединение от запаиваемой контактной ячейки к проводу измерительного прибора должно быть окружено электрическим заземленным экраном.

Экран должен быть изолирован от электросоединения изоляционным материалом самого высокого качества, таким как резина или стекло, чтобы сопротивление между экраном и всей длиной электросоединения было более 50000 МОм.

6.1.3. Сравнительный каломельный электрод карандашного типа длиной от 125 до 180 мм и диаметром от 8 до 14 мм.

Этот электрод должен изготавливаться из стекла и снабжаться наружной съемной стеклянной трубкой с запаянным концом, погружаемым в раствор для титрования.

Стеклянная трубка длиной от 8 до 25 мм служит основанием для электрода и должна быть слегка заужена на конус. Запаянный конец электрода должен выступать из трубки на 2 - 20 мм.

Поверхность основания должна быть непрерывной и шероховатой.

Посередине на поверхности основания электрода должно находиться одно или несколько отверстий диаметром 1 мм. Электрод должен содержать необходимое количество ртути, каломель и электрическое соединение с ртутью.

Сравнительный хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М1 или ЭВЛ-1М3.

Сравнительные электроды следует почти полностью наполнить электролитом, насыщенным раствором КСl, который можно пополнять через отверстие электрода, закрываемое пробкой.

Электроды не должны давать утечки электролита более 1 капли за 10 мин (проверка электродов).

Примечание - В этом методе нежелательно применять комбинированные электроды вследствие их плохой чувствительности.

6.1.4. Механическая мешалка со стеклянными лопатками длиной 6 мм в виде пропеллера (рисунок 1), установленными под углом 30 - 45°, или магнитная мешалка.

Корпус двигателя мешалки должен быть заземлен. Работа мешалки не должна вызывать никаких электрических помех.

6.1.5. Бюретка вместимостью 10 см<sup>3</sup> с ценой деления 0,05 см<sup>3</sup> и калиброванная с точностью ± 0,02 см<sup>3</sup> со стеклянным краном на расстоянии 100 - 130 мм от конца бюретки. Допускается использовать бюретки типов 6-2-5 и 7-2-10 по ГОСТ 29252. Бюретка для гидроокиси калия должна иметь предохранительную трубку, содержащую натронную известь или другое абсорбирующее СО<sub>2</sub> вещество.

6.1.6. Стаканы для титрования вместимостью 250 см<sup>3</sup> из боросиликатного стекла с крышкой из органического стекла, в которой имеются отверстия для электродов и бюретки.

Допускается использовать стаканы типа Н-2-250 ТС по ГОСТ 25336.

6.1.7. Титровальный стенд для поддержки электродов, мешалки и бюретки.



Примечание - Целесообразно иметь устройство, позволяющее удалять стакан, не нарушая положения электродов, бюретки и мешалки.

## 6.2. Аппарат для автоматического титрования

6.2.1. Автоматическое титрование обеспечивает непрерывную подачу титранта со скоростью 0,2 см<sup>3</sup>/мин во время титрования и 0,05 см<sup>3</sup>/мин в точках перегиба и конечных точках при титровании неводных кислот и щелочей.

6.2.2. Бюретки, работающие от двигателя, с точностью подачи титранта  $\pm 0,01$  см<sup>3</sup>.

6.2.3. При проведении титрования записывают относительный потенциал в зависимости от объема титранта.

6.3. Колбы мерные вместимостью 1000 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770.

6.4. Цилиндры измерительные вместимостью 50, 100 и 1000 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770.

6.5. Пипетки вместимостью 10 см<sup>3</sup> по ГОСТ 29228.

6.6. Колбы круглодонные типа КГУ-2-2-1000-34 ТХС по ГОСТ 25336.

6.7. Дефлегматор елочный или шариковый по ГОСТ 25336.

6.8. Холодильник типа ХПТ исполнений 1, 2, 3 по ГОСТ 25336.

6.9. Весы аналитические с погрешностью взвешивания не более 0,0002 г.

6.10. Секундомер.

## 7. ПОДГОТОВКА ПРОБЫ

7.1. Отбор проб производят по ГОСТ 2517.

7.1.1. Пробу анализируемого продукта перемешивают 5 мин стеклянной палочкой или встряхиванием в склянке, заполненной не более  $\frac{2}{3}$  ее объема.

7.2. Подготовка пробы отработанного масла

7.2.1. Необходимо строго соблюдать метод отбора проб, так как сам осадок состоит из компонентов кислотного характера или абсорбирует кислотные компоненты из образца. Нарушение метода отбора проб влияет на результат определения.

Так как во время хранения в отработанном масле происходят качественные изменения, образцы после отбора пробы из системы смазки следует испытывать как можно быстрее, с обязательной записью даты отбора проб и испытания.

7.2.2. Пробу отработанных масел нагревают до  $(60 \pm 5)$  °С в контейнере до тех пор, пока осадок в масле не станет однородной взвесью. Если контейнер изготовлен из жести или стекла и заполнен более чем на  $\frac{3}{4}$  объема, переносят весь образец в чистую стеклянную бутылку вместимостью не менее чем на  $\frac{1}{3}$  больше объема образца. Переносят весь осадок из контейнера в бутылку, энергично взбалтывая содержимое контейнера.

Примечание - Если образцы не содержат осадка, заметного невооруженным глазом, указанную процедуру можно исключить.

7.2.3. После тщательного перемешивания взвесь или часть ее фильтруют через сито с размером ячеек 100 меш для удаления механических примесей.

## 8. ПОДГОТОВКА СИСТЕМЫ ЭЛЕКТРОДОВ

### 8.1. Хранение электродов

8.1.1. Стекланный электрод не реже одного раза в неделю при постоянном применении промывают, погружая в холодный раствор хромовой смеси на 15 - 30 с. Вместо хромовой смеси можно применять моющий раствор.

Примечание - Электроды не следует оставлять погруженными в хромовую смесь более чем на несколько минут, чтобы избежать их повреждения.

8.1.2. Раствор хлорида калия в каломельном или хлорсеребряном электродах меняют не реже одного раза в неделю. Следует убедиться в присутствии кристаллического хлористого калия. Уровень электролита в электродах должен быть всегда выше уровня жидкости в стакане для титрования.

8.1.3. Если электроды не используют, их погружают в воду. Электроды нельзя оставлять в титрующем растворе на длительное время между титрованиями. Электроды не очень хрупкие, но обращаться с ними следует осторожно.

### 8.2. Подготовка электродов

8.2.1. Стекланный электрод до и после каждого употребления тщательно вытирают чистой мягкой тканью и ополаскивают водой.

8.2.2. Каломельный и хлорсеребряный сравнительные электроды вытирают тканью, осторожно снимают стекланный трубку у основания и обе поверхности тщательно вытирают.

Вновь свободно надевают трубку и дают стечь нескольким каплям электролита, чтобы смочить стекланный соединение у основания. Тщательно смачивают поверхности у основания электролитом, плотно устанавливают трубку и ополаскивают электрод водой.

8.2.3. Перед каждым титрованием погружают подготовленные электроды в воду не менее чем на 5 мин и протирают концы электродов сухой тканью, чтобы удалить избыток воды.

### 8.3. Проверка чувствительности электродов

8.3.1. Систему «измерительный прибор - электрод» испытывают при введении в действие нового прибора, при установлении новых электродов, поочередно погружая электроды в хорошо перемешанную смесь, состоящую из 100 см<sup>3</sup> растворителя для титрования и 1,0 - 1,5 см<sup>3</sup> 0,1 моль/дм<sup>3</sup> спиртового раствора гидроокиси калия.

8.3.2. Систему «измерительный прибор - электрод» считают пригодной для применения, если расхождение в потенциале между одними и теми же электродами, погруженными в неводный кислый буферный раствор и растворитель для титрования с раствором гидроокиси калия, составляет более 480 мВ.

Примечание - Для получения воспроизводимых значений потенциалов необходимо тщательно промывать электроды, особенно стекланный соединение у основания, и регулярно испытывать электроды, так как загрязнение может вызвать ненадежные неустойчивые значения потенциалов

при титровании. Конечные точки могут быть выбраны как по точкам изгиба на кривой титрования, так и по произвольно установленным потенциалам ячейки.

## 9. ГРАДУИРОВКА АППАРАТУРЫ

9.1. Ежедневно для каждой пары электродов определяют показания измерительного прибора в неводном кислом и щелочном буферных растворах. Это необходимо для выбора конечной точки титрования в том случае, когда на кривой титрования отсутствуют четкие точки перегиба.

9.2. Готовят электроды, затем погружают их в соответствующие неводные буферные растворы и перемешивают в течение 5 мин, поддерживая температуру в пределах  $2\text{ }^{\circ}\text{C}$  от температуры, при которой проводят титрование. Регистрируют значение потенциала электродов. Эти показания берут как конечные точки на кривых титрования, не имеющих точек перегиба.

## 10. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

10.1. В стакан для титрования вместимостью  $250\text{ см}^3$  отбирают массу образца согласно таблице 1 и растворяют в  $125\text{ см}^3$  растворителя для титрования. Электроды готовят в соответствии с 8.2. Стакан помещают на титровальный стенд, регулируя его положение так, чтобы электроды наполовину были погружены в испытуемый раствор. Включают мешалку и регулируют обороты так, чтобы, несмотря на энергичное перемешивание, раствор не разбрызгивался и в нем не образовывались воздушные пузырьки.

Таблица 1 - Масса пробы для испытания

Кислотное или щелочное число, мг КОН на 1 г продукта	Масса пробы для испытания, г	Погрешность взвешивания, г
0,05 - 1,0	$20,0 \pm 2,0$	0,10
1,0 - 5,0	$5,0 \pm 0,5$	0,02
5 - 20	$1,0 \pm 0,1$	0,005
20 - 100	$0,25 \pm 0,02$	0,001
100 - 250	$0,1 \pm 0,01$	0,0005

Примечание - Для загущенных масел масса пробы для титрования ( $0,7 \pm 0,2$ ) г.

Кислотность определяют в светлых нефтепродуктах, при определении кислотности на анализ берут  $100\text{ см}^3$  нефтепродукта.

10.2. Определение кислотного числа

Заполняют бюретку  $0,1\text{ моль/дм}^3$  спиртовым раствором гидроокиси калия (при кислотном числе до  $1\text{ мг/г}$  -  $0,05\text{ моль/дм}^3$  спиртовым раствором гидроокиси калия) и помещают в штатив так, чтобы конец бюретки был погружен на 25 мм в жидкость в стакане.

Записывают начальный объем раствора в бюретке и показание измерительного прибора (потенциал электродов).

10.3. Метод титрования вручную

10.3.1. Добавляют небольшие порции  $0,1$  моль/дм<sup>3</sup> спиртового раствора гидроокиси калия, и после установления постоянного потенциала записывают объем добавляемого раствора из бюретки и показание измерительного прибора.

Примечание - За показания измерительного прибора принимают потенциал, не изменяющийся в течение 1 мин более чем на 5 мВ. Это означает, что необходимо 1 - 2 мин для изменения потенциала на 100 мВ при добавлении  $0,05$  см<sup>3</sup> раствора. Добавление  $0,1$  см<sup>3</sup> требует 3 - 5 мин.

10.3.2. В начале титрования, а также в точках перегиба кривой титрования, когда добавление  $0,1$  см<sup>3</sup>  $0,1$  моль/дм<sup>3</sup> раствора гидроокиси калия вызывает изменение потенциала более чем на 30 мВ, добавляют порции раствора по  $0,05$  см<sup>3</sup>.

10.3.3. На промежуточных участках, когда добавление  $0,1$  см<sup>3</sup>  $0,1$  моль/дм<sup>3</sup> спиртового раствора гидроокиси калия вызывает изменение потенциала менее чем на 30 мВ, объем титранта увеличивают так, чтобы однократно введенная порция раствора вызывала изменение потенциала не более чем на 30 мВ.

10.3.4. Титрование заканчивают, когда потенциал после добавления  $0,1$  см<sup>3</sup> раствора гидроокиси калия изменится менее чем на 5 мВ, а определяемый потенциал системы указывает на то, что титруемый раствор является более щелочным, чем неводный щелочной буферный раствор.

10.3.5. Удаляют титруемый раствор, промывают электроды и конец бюретки растворителем для титрования, затем пропан-2-олом или этанолом в зависимости от применяемого растворителя и заканчивают промывку дистиллированной водой. Погружают электроды в дистиллированную воду не менее чем на 5 мин перед следующим титрованием для восстановления водного гелевого слоя стеклянного электрода. Хранят электроды в дистиллированной воде. Если обнаруживается, что электроды загрязнены, их очистку проводят согласно рисунку 2.

10.4. Метод автоматического титрования

10.4.1. Регулируют аппарат в соответствии с инструкциями изготовителя, чтобы установить потенциал при титровании вручную и обеспечить непрерывную скорость подачи титранта менее чем  $0,2$  см<sup>3</sup>/мин во время титрования и  $0,05$  см<sup>3</sup>/мин в точках перегиба и в конечной точке, соответствующей точке при титровании свежеприготовленного стандартного неводного щелочного буферного раствора.

10.4.2. Проводят титрование с автоматической регистрацией кривой титрования.

Титруют  $0,1$  моль/дм<sup>3</sup> спиртовым раствором гидроокиси калия до получения постоянного потенциала (например, изменение потенциала менее 5 мВ при добавлении  $0,1$  см<sup>3</sup> раствора гидроокиси калия (автоматическая конечная точка) или до тех пор, пока изменение потенциала щелочного буферного раствора не покажет, что раствор более щелочной, чем свежеприготовленный

неводный щелочной буферный раствор (конечная точка выбрана предварительно).

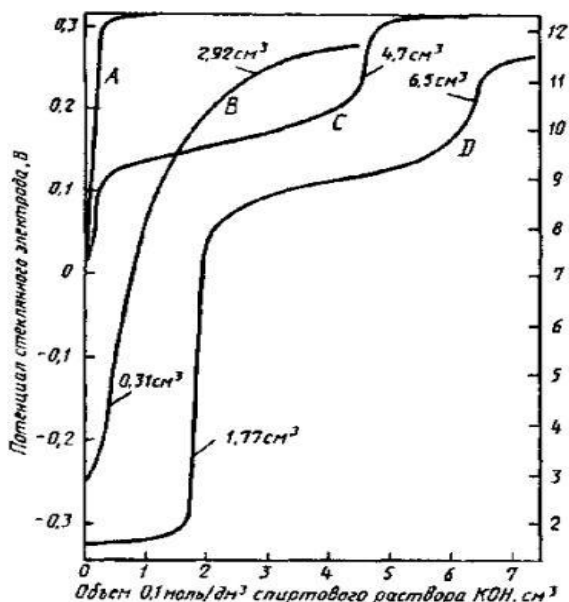


Рисунок 2 - Кривые титрования

А - контрольное определение на 125 см<sup>3</sup> растворителя для титрования;

В - 10,00 г отработанного картерного масла и 125 см<sup>3</sup> растворителя для титрования.

Так как четких точек перегиба не видно, конечные точки выбирают по показаниям измерительного прибора, полученным на двух неводных буферных растворах;

С - 10,00 г масла, содержащего слабую кислоту и 125 см<sup>3</sup> растворителя для титрования. Конечную точку выбирают в наиболее вертикальной части перегиба;

Д - 10,00 г масла, содержащего слабые и сильные кислоты и 125 см<sup>3</sup> растворителя для титрования. Конечные точки выбирают в наиболее вертикальных частях двух точек перегиба

Примечания.

1. На некоторых измерительных приборах знак напряжения противоположный

2. Представленные на рисунке кривые даны для приблизительной оценки, так как в зависимости от типа прибора абсолютные значения потенциала могут меняться.

10.4.3. После окончания титрования промывают электроды и конец бюретки растворителем для титрования, затем пропан-2-олом или этанолом и водой. Погружают электроды в воду не менее чем на 5 мин перед следующим применением, чтобы произошло насыщение водой гелевого слоя стеклянного электрода.

Хранят электроды в дистиллированной воде.

10.5. Контрольное испытание

Для каждой серии образцов проводят контрольный опыт, титруя 125 см<sup>3</sup> растворителя для титрования без анализируемого продукта.

При титровании вручную добавляют 0,1 или 0,05 моль/дм<sup>2</sup> спиртового раствора гидроксида калия по 0,05 см<sup>3</sup> и записывают показания измерительного прибора и объема раствора из бюретки.

#### 10.6. Определение щелочного числа

10.6.1. Определение проводят, употребляя для титрования спиртовой раствор соляной кислоты 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

10.6.2. Для каждой серии образцов проводят контрольный опыт, титруя 125 см<sup>3</sup> растворителя порциями по 0,05 см<sup>3</sup> спиртового раствора соляной кислоты 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

10.6.3. При обратном титровании после проведения титрования продолжают добавлять из бюретки 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствор соляной кислоты до потенциала на 115 мВ выше установленного для кислого буферного раствора (до рН 2). После того, как потенциал остается постоянным в течение 1 мин, избыток соляной кислоты титруют раствором гидроксида калия 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, добавляя в один прием по 0,01 - 0,02 см<sup>3</sup>, до потенциала, установленного в кислом буферном растворе (до рН 4), или скачка потенциала в этой области.

#### 10.7. Определение кислотности

10.7.1. Для определения кислотности в стаканчик для титрования наливают 100 см<sup>3</sup> растворителя и титруют его 0,05 моль/дм<sup>3</sup> раствором гидроксида калия, добавляя по 0,03 см<sup>3</sup> и менее титранта. Титрование ведут до потенциала, установленного в щелочном буферном растворе. Затем в стаканчик наливают 100 см<sup>3</sup> анализируемого продукта и вновь титруют 0,05 моль/дм<sup>3</sup> раствором гидроксида калия до того же потенциала. Вблизи потенциала буферного раствора после каждого добавления очередной порции титранта ожидают, пока потенциал установится, то есть изменение его будет составлять не более 5 мВ (около 0,1 рН) в течение 30 - 60 с.

## 11. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

### 11.1. Метод титрования вручную

Наносят на график объемы добавляемого 0,1 моль/дм<sup>3</sup> спиртового раствора гидроксида калия или 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора соляной кислоты соответственно показаниям измерительного прибора (рисунок 2).

Как конечную точку отмечают четкую точку перегиба кривой, которая находится вблизи потенциала свежеприготовленных неводных кислотных и щелочных буферных растворов. В случае кривых\* не имеющих четких точек перегиба (см. рисунок 2, кривая В), за конечные точки принимают потенциал для соответствующих неводных буферных растворов. При титровании отработанных масел за конечную точку принимают точку на кривой, соответствующую показанию измерительного прибора, полученному на свежеприготовленном неводном кислотном буферном растворе.

### Примечания

1. В точках перегиба кривой титрования добавление порций раствора по 0,05 см вызывает изменение потенциала более чем на 15 мВ и не менее чем на 30 больше значения, полученного при добавлении предыдущих и последующих одинаковых порций. Определенные точки перегиба можно различить только в областях с одинаковыми добавлениями.

2. Совместная работа, проводимая по определению кислотного числа товарных масел, присадок и отработанных масел, показала четкие точки перегиба для свежих масел, присадок и отсутствие или нечеткие точки перегиба для отработанных масел.

#### 11.2. Метод автоматического титрования

Отмечают конечные точки на кривых титрования, полученных, как и в методе титрования вручную.

11.3. Расчет кислотного, щелочного чисел и кислотности применим к методу титрования вручную и методу автоматического титрования.

11.3.1. Общее кислотное число  $K_1$  в миллиграммах гидроокиси калия на 1 г продукта вычисляют по формуле

$$K_1 = \frac{(V_1 - V_0) \cdot c_3 \cdot 56,1}{m_1},$$

где  $V_0$  - объем 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора гидроокиси калия, израсходованный на титрование контрольного опыта до значения ЭДС в щелочном буферном растворе или до скачка потенциала в этой области, см;

$V_1$  - объем 0,1 или 0,05 моль/дм<sup>3</sup> раствора гидроокиси калия, израсходованный на титрование образца до значения ЭДС в щелочном буферном растворе или до скачка потенциала в этой области, см;

$m_1$  - масса анализируемого продукта, г;

$c_3$  - концентрация раствора гидроокиси калия, моль/дм,

56,1 - эквивалентная масса гидроокиси калия, г.

11.3.2. Кислотное число сильных кислот  $K_2$  в миллиграммах гидроокиси калия на 1 г продукта вычисляют по формуле

$$K_2 = \frac{(V_3 c_3 + V_2 c_4) \cdot 56,1}{m_1}$$

где  $V_2$  - объем 0,1 или 0,05 моль/дм<sup>3</sup> раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование контрольного опыта до значения ЭДС в кислом неводном буферном растворе или до скачка потенциала в этой области, см;

$V_3$  - объем 0,1 или 0,05 моль/дм<sup>3</sup> раствора гидроокиси калия, израсходованный на титрование образца до значения ЭДС в кислом неводном буферном растворе или до скачка потенциала в этой области, см;

$c_4$  - концентрация раствора соляной кислоты, определенная по 5.7.2, моль/дм.

11.3.3. Щелочное число сильных оснований  $Щ_1$  в миллиграммах гидроокиси калия на 1 г продукта вычисляют по формуле

$$K_2 = \frac{(V_4 c_4 + V_0 c_3) \cdot 56,1}{m_1}$$

где  $V_4$ - объем 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование образца до значения ЭДС в щелочном буферном растворе или до скачка потенциала в этой области, см<sup>3</sup>;

$m_2$ - масса анализируемого продукта, г.

11.3.4. Общее щелочное число  $\text{Щ}_2$  в миллиграммах гидроокиси калия на 1 г продукта, определенное прямым титрованием, вычисляют по формуле

$$\text{Щ}_2 = \frac{(V_5 - V_2) \cdot c_4 \cdot 56,1}{m_2},$$

где  $V_5$ - объем 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование образца до значения ЭДС в кислом буферном растворе или до скачка потенциала в этой области, см.

11.3.5. Общее щелочное число  $\text{Щ}_3$  в миллиграммах гидроокиси калия на 1 г продукта, определенное обратным титрованием, вычисляют по формуле

$$\text{Щ}_3 = \frac{[(V_6 - V_2) \cdot c_4 - V_7 c_3] \cdot 56,1}{m_2},$$

где  $V_6$  - объем 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора соляной кислоты, добавляемый к раствору анализируемого продукта, см;

$V_7$  - объем 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора гидроокиси калия, израсходованный на титрование избытка соляной кислоты до значения ЭДС в кислом буферном растворе или до скачка потенциала в этой области, см<sup>3</sup>.

11.3.6. Кислотность  $K_3$  в миллиграммах гидроокиси калия на 100 см<sup>3</sup> нефтепродукта вычисляют по формуле

$$K_3 = V_8 \cdot c_3 \cdot 56,1,$$

где  $V_8$  - объем 0,05 моль/дм<sup>3</sup> раствора гидроокиси калия, израсходованный на титрование до значения ЭДС в щелочном буферном растворе, см.

11.3.7. За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов не менее двух последовательных определений, расхождения между которыми не превышают значений, указанных в таблицах 2 - 5.

## 12. ТОЧНОСТЬ МЕТОДА

### 12.1. Кислотное число

#### 12.1.1. Сходимость

Расхождения между последовательными результатами испытания, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянно действующих условиях на идентичном исследуемом материале при нормальной и правильной эксплуатации, не должны превышать средних значений, приведенных в таблице 2, более одного случая из двадцати.

Таблица 2- Сходимость при определении кислотного числа, %



Характеристика титрования	Товарные масла и концентраты присадки в точках перегиба		Отработанные масла в конечных точках буферных растворов	
	Ручное	Автоматическое	Ручное	Автоматическое
Процент средних значений	7	6	5	12

#### 12.1.2. Воспроизводимость

Расхождения между двумя единственными и независимыми результатами, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном исследуемом материале при нормальной и правильной эксплуатации, не должны превышать средних значений, приведенных в таблице 3, более одного случая из двадцати.

Таблица 3- Воспроизводимость при определении кислотного числа, %

Характеристика титрования	Товарные масла и концентраты присадки в точках перегиба		Отработанные масла в конечных точках буферных растворов	
	Ручное	Автоматическое	Ручное	Автоматическое
Процент средних значений	20	28	39	44

#### 12.2. Кислотное число сильных кислот

Данные точности для кислотного числа сильных кислот не разработаны ввиду редкого обнаружения (появления) его при анализе образцов.

#### 12.3. Щелочное число и кислотность

##### 12.3.1. Сходимость

Результаты двух последовательных определений, полученные одним лаборантом на одной и той же аппаратуре и пробе продукта в одинаковых условиях, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождения между ними не превышают значений, указанных в таблицах 4 и 5.

##### 12.3.2. Воспроизводимость

Результаты испытаний, полученные разными лаборантами в разных лабораториях на одной и той же пробе продукта, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождения между ними не превышают значений, указанных в таблицах 4 и 5.

Таблица 4 - Сходимость и воспроизводимость при определении щелочного числа

Щелочное число, мг. КОН/г	Сходимость, мг КОН/г	Воспроизводимость, мг КОН/г
От 0,05 до 1,0	0,02	0,04
Св. 1,0 » 5,0	0,1	0,2
» 5,0 » 20,0	0,5	1,0

Щелочное число, мг. КОН/г	Сходимость, мг КОН/г	Воспроизводимость, мг КОН/г
» 20,0 » 100	2,0	4,0
» 100 » 250	5,0	10,0

Таблица 5 - Сходимость и воспроизводимость при определении кислотности

Кислотность, мг КОН/100 см <sup>3</sup>	Сходимость, мг КОН/100 см <sup>3</sup>	Воспроизводимость, мг КОН/100 см <sup>3</sup>
До 0,5	0,10	0,6
Св. 0,5 до 1,0	0,15	0,7
» 1,0 » 2,0	0,20	0,8
» 2,0 » 5,0	0,20	1,5

### 13. ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЯ

Протокол испытания должен содержать следующее:

- а) тип и идентификацию испытуемого продукта;
- б) ссылку на данный международный стандарт или национальный стандарт;
- в) результат испытания;
- г) любое отклонение по соглашению или другим документам от установленной методики;
- д) дату испытания.

#### **ПРИЛОЖЕНИЕ А**

*(обязательное)*

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ ЧИСЕЛ ОСНОВАНИЙ И СОЛЕЙ, ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ СУЛЬФОНАТНЫХ И АЛКИЛСАЛИЦИЛАТНЫХ ПРИСАДОК

Для анализа присадок 0,1 - 0,2 г присадки ( $m_3$ ) взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г и растворяют ее в растворителе, приготовленном по 5.13, взятом в объеме по 10.1.

#### А.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНОГО ЧИСЛА, ОБУСЛОВЛЕННОГО НАЛИЧИЕМ ГИДРООКСИ КАЛЬЦИЯ И УГЛЕКИСЛОГО КАЛЬЦИЯ В КАЛЬЦИЕВЫХ СУЛЬФОНАТНЫХ ПРИСАДКАХ

А.1.1. Раствор присадки титруют 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствором соляной кислоты по 5.7 до скачка потенциала, прибавляя в один прием по 0,1 см<sup>3</sup>, а после изменения потенциала более чем на 15 мВ (рН 0,25) - по 0,05 см<sup>3</sup>. Наличие скачка потенциала примерно на 100 - 130 мВ больше потенциала щелочного буферного раствора (в области примерно 9,3 - 8,8 рН) указывает на присутствие в присадке гидроокиси кальция.

А.1.2. Если при прямом титровании не наблюдается скачка потенциала или он получается недостаточно четким, массу уменьшают до 0,07 - 0,09 г. Если и в этом случае скачок потенциала отсутствует, то гидроокись кальция отсутствует.

А.1.3. Общее щелочное число определяют обратным титрованием по 10.6.3.

А.1.4. Обработка результатов

А.1.4.1. Щелочное число, обусловленное наличием гидроокиси кальция,  $\text{Щ}_4$ , в миллиграммах КОН на 1 г присадки, вычисляют по формуле

$$\text{Щ}_4 = \frac{V_9 \cdot c_2 \cdot 56,1}{m_3},$$

где  $V_9$  - объем 0,1 моль/дм раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование до скачка потенциала, см.

А.1.4.2. Пересчет щелочного числа  $\text{Щ}_4$  на массовую долю окиси кальция  $\text{Щ}_5$  в процентах производят по формуле

$$\text{Щ}_5 = \frac{0,50 \cdot \text{Щ}_4 \cdot 100}{1000},$$

где 0,50 - отношение эквивалента окиси кальция к эквиваленту гидроокиси калия.

А.1.4.3. Общее щелочное число  $\text{Щ}_3$  вычисляют по 11.3.3.

А.1.4.4. Щелочное число, обусловленное наличием углекислого кальция,  $\text{Щ}_6$ , в миллиграммах КОН на 1 г присадки, вычисляют по формуле

$$\text{Щ}_6 = \text{Щ}_3 - \text{Щ}_4.$$

А.1.4.5. Пересчет щелочного числа  $\text{Щ}_6$  массовую долю окиси кальция  $\text{Щ}_7$  в процентах производят по формуле

$$\text{Щ}_7 = \frac{0,50 \cdot \text{Щ}_6 \cdot 100}{1000},$$

## А.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНОГО ЧИСЛА, ОБУСЛОВЛЕННОГО НАЛИЧИЕМ ГИДРООКИСИ БАРИЯ И УГЛЕКИСЛОГО БАРИЯ В БАРИЕВЫХ СУЛЬФОНАТНЫХ ПРИСАДКАХ

А.2.1. Если начальная ЭДС меньше ЭДС, установленной в щелочном буферном растворе, в присадке присутствует гидроокись бария.

А.2.2. Если начальная ЭДС равна или больше ЭДС, установленной в щелочном буферном растворе, гидроокись бария в присадке отсутствует.

А.2.3. Общее щелочное число определяют обратным титрованием по 10.6.3.

А.2.4. Обработка результатов

А.2.4.1. Щелочное число, обусловленное наличием гидроокиси бария,  $\text{Щ}_1$ , в миллиграммах КОН на 1 г присадки, вычисляют по 11.3.3.

А.2.4.2. Пересчет щелочного числа  $\text{Щ}_1$  на массовую долю окиси бария  $\text{Щ}_8$  в процентах производят по формуле

$$\text{Щ}_8 = \frac{1,37 \cdot \text{Щ}_1 \cdot 100}{1000},$$

где 1,37 - соотношение эквивалентов окиси бария и гидроокиси калия.

Примечание - Если в присадке содержатся примеси в виде гидроокиси калия или едкого натра, то их определяют вместе с гидроокисью бария.

А.2.4.3. Общее щелочное число  $\text{Щ}_3$  вычисляют по 11.3.5.

А.2.4.4. Щелочное число, обусловленное наличием углекислого бария,  $\text{Щ}_9$ , вычисляют по формуле

$$\text{Щ}_9 = \text{Щ}_3 - \text{Щ}_1.$$

А.2.4.5. Пересчет щелочного числа  $\text{Щ}_9$  на массовую долю окиси бария  $\text{Щ}_{10}$  в процентах производят по формуле

$$\text{Щ}_{10} = \frac{1,37 \cdot \text{Щ}_9 \cdot 100}{1000}.$$

А.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНОГО ЧИСЛА, ОБУСЛОВЛЕННОГО НАЛИЧИЕМ АЛКИЛСАЛИЦИЛАТА КАЛЬЦИЯ, ГИДРООКСИ КАЛЬЦИЯ И УГЛЕКИСЛОГО КАЛЬЦИЯ В КАЛЬЦИЕВЫХ АЛКИЛСАЛИЦИЛАТНЫХ ПРИСАДКАХ

А.3.1. Содержание в присадке гидроокиси кальция определяют так же, как и для сульфонатных кальциевых присадок.

А.3.2. Общее щелочное число определяют обратным титрованием по первому скачку потенциала. После достижения первого скачка потенциала продолжают титрование до второго скачка потенциала для определения содержания алкилсалициловой кислоты, образовавшейся при разложении соляной кислотой алкилсалицилата кальция.

А.3.3. Обработка результатов

А.3.3.1. Щелочное число, обусловленное наличием гидроокиси кальция,  $\text{Щ}_<$ , в миллиграммах КОН на 1 г присадки, и массовую долю окиси кальция  $\text{Щ}_5$  в процентах вычисляют так же, как для сульфатных присадок.

А.3.3.2. Общее щелочное число  $\text{Щ}_3$  вычисляют по 11.3.5.

А.3.3.3. Щелочное число, обусловленное наличием алкилсалицилата кальция,  $\text{Щ}_{11}$ , выраженное в миллиграммах КОН на 1 г присадки, вычисляют по формуле

$$\text{Щ}_{11} = \frac{(V_{10} - V_{11}) \cdot c_1 \cdot 56,1}{m_3},$$

где  $V_{10}$  - объем 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора гидроокиси калия, израсходованный на титрование до второго скачка потенциала, см<sup>3</sup>;

$V_{11}$  - объем 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора гидроокиси калия, израсходованный на титрование до первого скачка потенциала, см<sup>3</sup>.

А.3.3.4. Пересчет щелочного числа  $\text{Щ}_{11}$  на массовую долю окиси кальция  $\text{Щ}_{12}$  в процентах производят по формуле

$$\text{Щ}_{12} = \frac{0,50 \cdot \text{Щ}_{11} \cdot 100}{1000}.$$

А.3.3.5. Щелочное число, обусловленное наличием углекислого кальция.  $\text{Щ}_{13}$  вычисляют по разности общего щелочного числа и суммы щелочных чисел, обусловленных наличием алкилсалицилата кальция

$$\text{Щ}_{13} = \text{Щ}_3 - (\text{Щ}_4 + \text{Щ}_{11}).$$

А.3.3.6. Пересчет щелочного числа  $\text{Щ}_{13}$  на массовую долю окиси кальция  $\text{Щ}_{14}$  в процентах производят по формуле

$$\text{Щ}_{14} = \frac{0,50 \cdot \text{Щ}_{13} \cdot 100}{1000}.$$

## Лабораторная работа № 3

### Ацидиметрия в среде протогенного растворителя в фармацевтическом анализе

Неводное титрование органических оснований и их солей выполняют, используя в качестве растворителей уксусную кислоту, уксусный ангидрид, муравьиную кислоту или их сочетания. Титрантом служит раствор хлорной кислоты ( $\text{HClO}_4$ ), индикаторами – кристаллический фиолетовый, тропеолин 00, малахитовый зеленый, метиловый фиолетовый.

Метод основан на солеобразовании слабого органического основания с титрантом в среде протогенного растворителя, усиливающего основные свойства анализируемого вещества.

Метод неводного титрования в среде протогенного растворителя может применяться для определения:

1. **Оснований** – кофеин, нитроксолин, diaзепам (сибазон), фтивазид, изониазид, метамизол-натрий (анальгин), аминалон, кислота аминокaproновая, никотинамид).

2. **Солей** – хлорпромазина гидрохлорид (аминазин), дифенгидрамина гидрохлорид (димедрол), бендазола гидрохлорид (дибазол), тримеперидина гидрохлорид (промедол), апрофен, эфедрина гидрохлорид, папаверина гидрохлорид, кокаина гидрохлорид, эpineфрин (адреналин), норэpineфрин (норадреналин), кодеина фосфат, тиамин хлорид и т.д.

## ТИТРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ

### *Раствор хлорной кислоты (0,1 моль/л)*

$\text{HClO}_4$  М.м. 100,46

1 мл раствора содержит 0,01005 г хлорной кислоты.

**Приготовление.** 8,2 мл 72% или 11,7 мл 57% водного раствора хлорной кислоты смешивают с 500 мл ледяной уксусной кислоты в мерной колбе вместимостью 1 л. Колбу помещают в холодную воду и прибавляют постепенно при помешивании уксусный ангидрид в количестве 32 или 45 мл соответственно. После охлаждения объем раствора доводят ледяной уксусной кислотой до 1 л и оставляют на 24 ч. Содержание воды определяют по методу К. Фишера, если необходимо, прибавлять воду или уксусный ангидрид до получения содержания воды в количестве от 0,01 до 0,2% и оставляют на 24 ч.

**Установка титра.** Около 0,15 г (точная навеска) гидрофталаата калия, предварительно тонко измельченного и высушенного при 120°C в течение 2 ч,

растворяют в 20 мл ледяной уксусной кислоты и титруют приготовленным раствором хлорной кислоты в присутствии 2 капель раствора кристаллического фиолетового до перехода фиолетовой окраски в голубовато-зеленую.

Параллельно проводят контрольный опыт.

Поправочный коэффициент вычисляют по первому способу, где  $T=0,02042$ .

### ***Раствор хлорной кислоты (0,05 моль/л)***

1 мл раствора содержит 0,005025 г хлорной кислоты.

**Приготовление.** 50 мл раствора хлорной кислоты (0,1 моль/л) точно отмеривают из бюретки в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят объем раствора ледяной уксусной кислотой до метки.

**Установка титра** – как описано при установке титра раствора 0,1 моль/л. Навеску гидрофталата калия берут около 0,08 г (точная навеска)  $T=0,01021$ .

### ***Раствор хлорной кислоты (0,02 моль/л)***

1 мл раствора содержит 0,002009 г хлорной кислоты.

**Приготовление.** 20 мл раствора хлорной кислоты (0,1 моль/л) помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят объем раствора ледяной уксусной кислотой до метки.

**Установка титра.** Около 0,15 г гидрофталата калия (точная навеска), предварительно тонко измельченного и высушенного при 120°C в течение 2ч, помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют в ледяной уксусной кислоте и доводят объем раствора той же кислотой до метки.

К 10 мл полученного раствора прибавляют 15 мл ледяной уксусной кислоты и титруют, как в случае раствора 0,1 моль/л. Поправочный коэффициент с учетом разведения вычисляют по первому способу, где  $T=0,004084$ .

### ***Раствор хлорной кислоты (0,01 моль/л)***

1 мл раствора содержит 0,001005 г хлорной кислоты.

**Приготовление.** 10 мл раствора хлорной кислоты (0,1 моль/л) точно отмеривают из бюретки в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят объем раствора ледяной уксусной кислотой до метки.

**Установка титра.** Около 0,15 г гидрофталата калия (точная навеска), предварительно тонко измельченного и высушенного при 120°C в течение 2ч, помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют в ледяной уксусной кислоте и доводят объем раствора той же кислотой до метки.

К 5 мл полученного раствора прибавляют 15 мл ледяной уксусной кислоты и титруют, как в случае раствора 0,1 моль/л. Поправочный коэффициент с учетом разведения вычисляют по первому способу, где  $T=0,002042$ .

## **ИНДИКАТОРЫ**

### ***Кристаллический фиолетовый***

Гексаметил-п-розанилин-хлорид (ч.д.а.)

$C_{25}H_{30}ClN_3$  М.м. 408,0

Бронзовые блестящие кристаллы или кристаллический порошок темно-зеленого цвета. Растворим в воде, 95% спирте и ледяной уксусной кислоте.

Переход окраски при неводном титровании от фиолетовой (щелочная) через сине-зеленую (нейтральная) к желтовато-зеленой (кислая).

**Раствор индикатора в ледяной уксусной кислоте.** 0,1 г индикатора растворяют в ледяной уксусной кислоте и доводят объем раствора той же кислотой до 100 мл.

### ***Метилловый фиолетовый.***

Смесь тетра-, пента- и гексаметил-п-розанилин-хлоридов с преобладанием пентаметил-п-розанилин-хлорида (ч.д.а.)

$C_{24}H_{28}ClN_3$  М.м. 393,96

Темно-зеленый порошок с металлическим блеском. Растворим в воде и 95% спирте.

Переход окраски от желтой к зеленой в пределах pH от 0,1 до 1,5 и от зеленой к фиолетовой в пределах pH от 1,5 до 3,2.

**Раствор индикатора.** 0,1 г индикатора растворяют в воде и доводят объем раствора водой до 100 мл.

**Раствор индикатора в ледяной уксусной кислоте.** 0,1 г индикатора растворяют в ледяной уксусной кислоте и доводят объем раствора той же кислотой до 100 мл.

## **РЕАКТИВЫ**

### ***Муравьиная кислота (ч.д.а.)***

$HCOOH$  М.м. 46,03

Бесцветная прозрачная жидкость с резким запахом, смешивается с водой во всех соотношениях. Растворима в 95% спирте и эфире. Содержание основного вещества не менее 99,7%. Температура кипения от 100 до 101°C. Температура кристаллизации не ниже 7,5°C. Плотность от 1,22 до 1,221. Содержание уксусной кислоты не более 0,05%, щавелевой – не более 0,005%. Нелетучий остаток не более 0,002%.

### ***Уксусная кислота ледяная (х.ч.)***

$CH_3COOH$  М.м. 60,05

Температура кипения от 118 до 119°C.

Содержание уксусной кислоты не менее 99,8%.

В коническую колбу вместимостью 100 мл с притертой пробкой наливают 10 мл воды, прибавляют около 2 г (точная навеска) испытуемой уксусной кислоты и титруют раствором едкого натра (1 моль/л) до слабо-розового окрашивания (индикатор – фенолфталеин).

1 мл раствора едкого натра (1 моль/л) соответствует 0,06005 г  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Нелетучий остаток не более 0,001%. Хлоридов не более 0,0002%. Сульфатов не более 0,0003%. Тяжелых металлов не более 0,0002%. Железа не более 0,0002%.

2 мл испытуемой кислоты (с точностью до 0,1 мл) помещают в колбу, прибавляют 10 мл воды и 0,1 мл раствора перманганата калия (0,1 моль/л). Розовое окрашивание должно сохраняться в течение 30 мин.

Ледяная уксусная кислота, применяемая в качестве растворителя при неводном титровании, должна выдерживать следующее дополнительное испытание.

10 мл испытуемой кислоты (с точностью до 0,1 мл) помещают в колбу, прибавляют 10 мл концентрированной серной кислоты, смесь охлаждают до температуры  $5^\circ\text{C}$ , прибавляют 1 мл 5% раствора бихромата калия и перемешивают. Одновременно готовят контрольный раствор, для чего в колбу прибавляют 10 мл воды, 10 мл концентрированной серной кислоты, 1 мл 5% раствора бихромата калия и перемешивают. Испытуемый и контрольный растворы оставляют на 30 мин. Затем к обоим растворам прибавляют по 50 мл воды, перемешивают и охлаждают до комнатной температуры. По охлаждении к растворам прибавляют по 2 г йодида натрия (0,1 моль/л) до обесцвечивания раствора.

Разность между количеством тиосульфата натрия, пошедшего на титрование испытуемого и контрольного растворов, не должна быть более 0,4 мл.

### ***Уксусный ангидрид (ч.д.а.)***

$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{O}$  М.м. 102,09

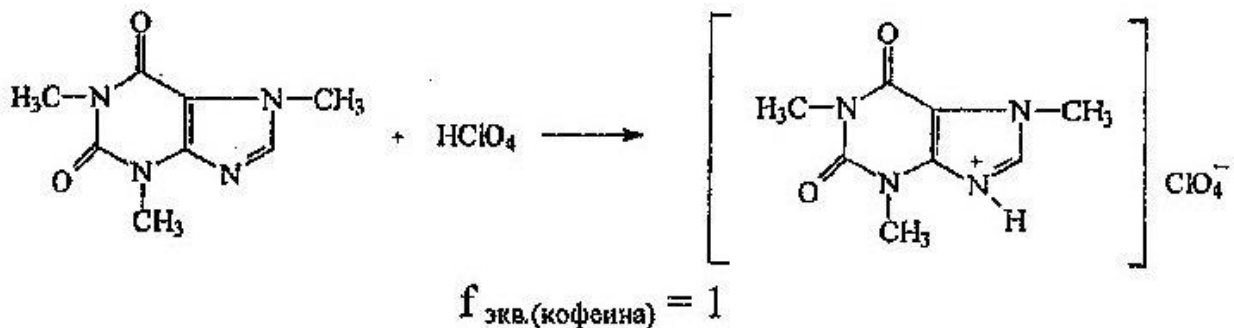
Бесцветная прозрачная жидкость с резким запахом. В водных растворах быстро гидролизуеться, образуя уксусную кислоту. Содержание уксусного ангидрида не менее 99,0%. Температура кипения от  $138$  до  $141^\circ\text{C}$ . Плотность от 1,0790 до 1,0820. Хлоридов не более 0,0001%. Сульфатов не более 0,0005%. Тяжелых металлов не более 0,002%.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВАНИЙ**

### ***1. Кофеин.***

Реакция идет по третичному атому азота имидазольного цикла в девятом положении.





Индикатор – кристаллический фиолетовый.

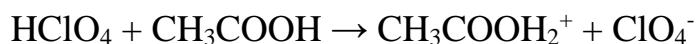
В основе лежат следующие стадии:

1. Протонирование основания (усиление основных свойств):



ледяная

2. Отнятие протона от титранта:

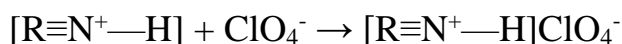


ион

ацилония

перхлорат-ион

3. Солеобразование (нейтрализация):



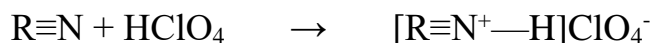
перхлораткофеина

4. Регенерация растворителя:

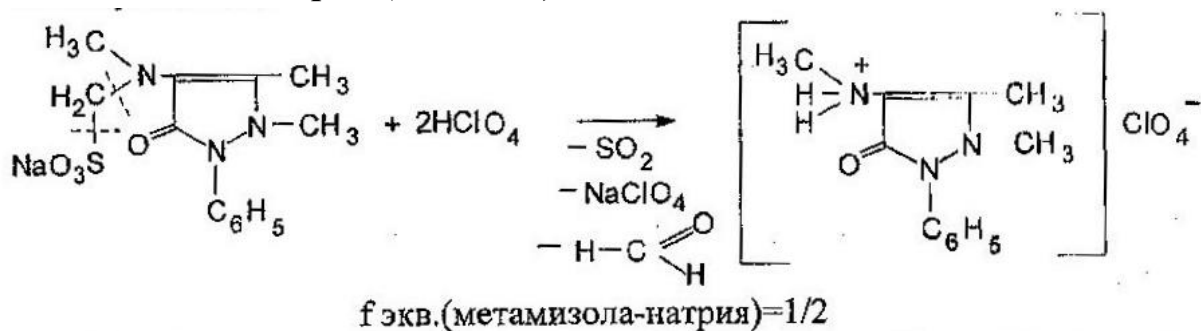


Суммарно:

$CH_3COOH$



2. *Метамизол-натрий (анальгин).*

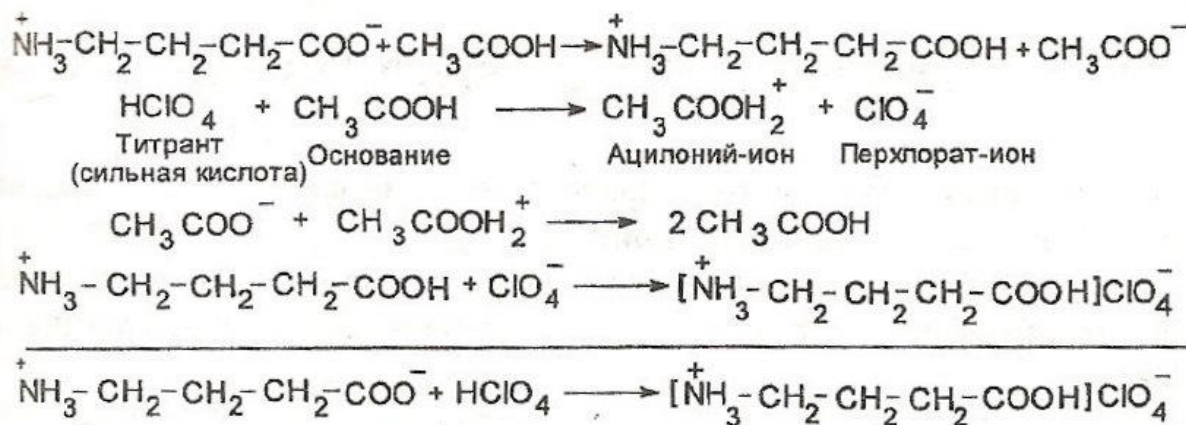


Титруется как однокислотное основание – протекает реакция гидролитического расщепления и солеобразования.

Индикатор – кристаллический фиолетовый.

### 3. Аминалон.

В среде безводной уксусной кислоты подавляются кислотные свойства групп кислого характера и усиливаются основные свойства групп основного характера.



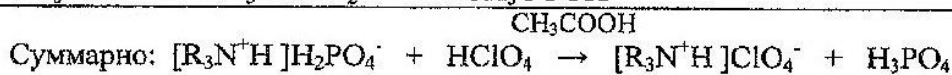
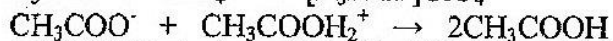
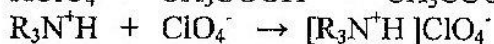
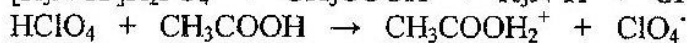
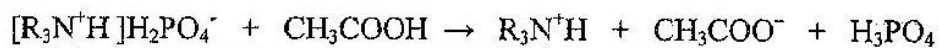
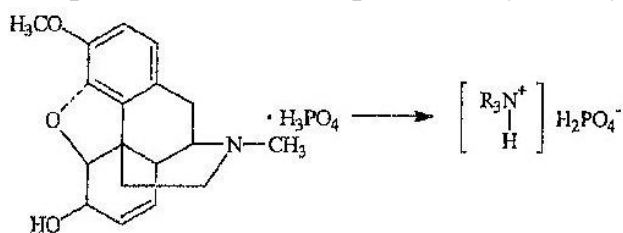
$$f_{\text{экв}}(\text{аминолона}) = 1$$

Индикатор – кристаллический фиолетовый.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЕЙ

### 1. Кодеина фосфат.

Протонирование идёт по третичному атому азота.

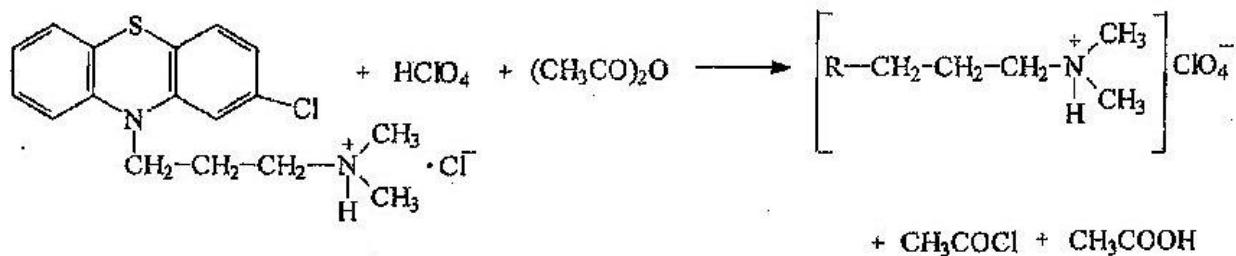


$$f_{\text{экв}}(\text{кодеина фосфата}) = 1$$

Индикатор – кристаллический фиолетовый.

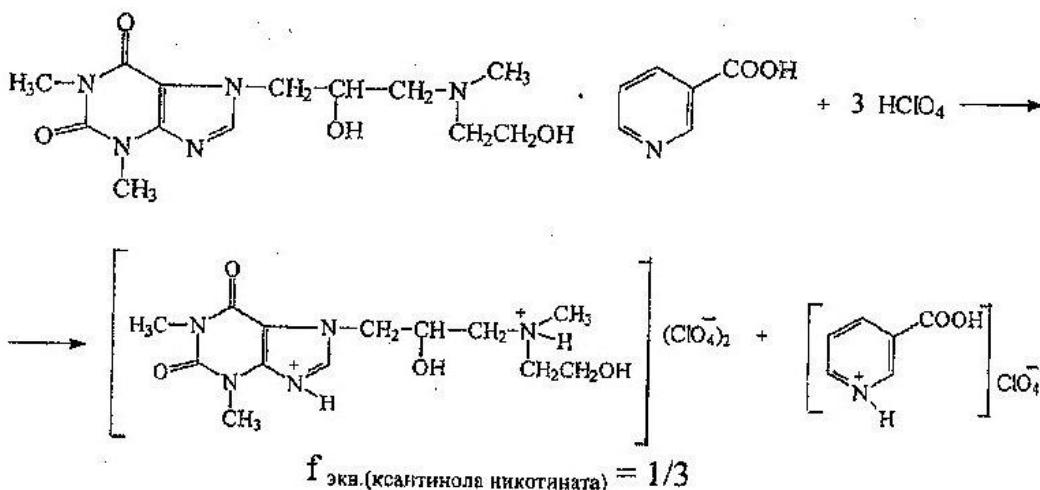
### 2. Хлорпромазина гидрохлорид (аминазин).

Титрование проводят в присутствии уксусного ангидрида для связывания хлорид-ионов.



$$f_{\text{экв. (R·HCl)}} = 1$$

### 3. Ксантинола никотинат.



Определяют в смеси ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида, образование соли проходит по трем третичным атомам азота.

## VII. Материально-техническое обеспечение

Лекции обеспечены переносной мультимедийной системой из ноутбука и проектора, лабораторные работы – необходимым набором оборудования и реактивов: спектрофотометр СФ-26, весы технические, весы аналитические, компьютер, сушильный шкаф, центрифуга, полярограф, вольтметр В7-38, мешалки магнитные, рН-метр 410, рефрактометр, вытяжной шкаф, газожидкостной хроматограф, прибор для проведения анализов методом инверсионной вольтамперометрии, кулонометр, лабораторные столы и стулья, химическая посуда, химические реактивы, пламенный фотометр.

## VIII. Сведения об обновлении рабочей программы дисциплины

№п.п.	Обновленный раздел рабочей программы дисциплины	Описание внесенных изменений	Реквизиты документа, утвердившего изменения
1.	Раздел V. Учебно-методическое и	Добавлены новые пособия в основной список литературы	Протокол №11 от 28.04.21г. заседания

	информационное обеспечение дисциплины		ученого совета химико- технологического факультета
2.	Раздел V. Учебно- методическое и информационное обеспечение дисциплины	Добавлены новые пособия в список литературы	Протокол №10 от 27. 06.2023гзаседания ученого совета химико- технологического факультета