

**Міністерство аграрної політики та продовольства України
Харківський національний аграрний університет
імені В.В. Докучаєва**

Свіщова Я.О., Бондаренко І.Б., Хименко Н.Л., Шаповалов С.А.

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

Посібник

Гриф „Рекомендовано Міністерством аграрної політики та продовольства України як навчальний посібник для підготовки фахівців ОКР „бакалавр” напрямку 6.090101 „Агрономія”, 6.090105 „Захист рослин” у вищих навчальних закладах II-IV рівнів акредитації Міністерства аграрної політики та продовольства України”

Харків - 2011

ББК Г4я7
А 11
УДК 543(075.8)

Рецензенти:
канд.с.-г. наук, доц. В.С. Залізовський
д-р хім. наук, старш. наук. співроб. О.М. Бакланов
д-р с.-г. наук, провідний наук. співроб. Ю.Є. Малюга

Затверджено на засіданні вченої ради ННІ агробізнесу Харківського національного аграрного університету ім. В.В. Докучаєва
(протокол № 9 від 15 грудня 2010 р.)

А 11 Аналітична хімія. Кількісний аналіз: посібник / Я.О. Свіщова, І.Б. Бондаренко, Н.Л. Хименко, С.А. Шаповалов. – Харків: ХНАУ, 2011. – 130 с.

У посібнику розглянуто теоретичні основи хімічних та фізико-хімічних методів аналізу. Наведено методики виконання та оформлення типових лабораторних робіт. Запропановано запитання та задачі до кожного розділу.

ББК Г4я7

© Свіщова Я.О., Бондаренко І.Б.,
Хименко Н.Л., Шаповалов С.А., 2011
© Харківський національний аграрний
університет ім. В.В. Докучаєва, 2011

Зміст

Список умовних позначень та скорочень	6
Вступ	7
1. Предмет і методи кількісного аналізу	10
1.1. Відбір середньої проби	13
1.2. Розчинення проби	15
1.3. Вибір методу аналізу	15
1.4. Похибки в кількісному аналізі	16
2. Гравіметричний аналіз	19
2.1. Загальні положення	19
2.2. Метод осадження	20
2.2.1. Розрахунок необхідної наважки	21
2.2.2. Зважування або взяття наважки	22
2.2.3. Розчинення наважки	24
2.2.4. Осадження	24
2.2.5. Фільтрування	26
2.2.6. Промивання осаду	28
2.2.7. Висушування осаду	28
2.2.8. Прожарювання осаду	28
2.2.9. Ексикатор	30
2.2.10. Розрахунки в гравіметричному аналізі	30
2.3. Лабораторна робота № 1 Визначення місткості барій хлорид дігідрату в технічному зразку	34
2.4. Лабораторна робота № 2 Визначення місткості кристалізаційної води в барій хлориді дігідраті	37
2.5. Запитання до колоквиуму та задачі з гравіметричного аналізу	39
3. Титриметричний метод аналізу	41
3.1. Загальні положення	41
3.2. Титрант	42
3.3. Вимоги для проведення процесу титрування	43
3.4. Основні способи вираження концентрації розчину в титриметричному аналізі	45
3.5. Вимірювання об'ємів	47
3.6. Метод кислотно-основного титрування	48


3.6.1. Лабораторна робота № 3	
Приготування стандартного розчину	
хлоридної кислоти	52
3.6.2. Лабораторна робота № 4	
Встановлення еквівалентної концентрації розчину	
натрій гідроксиду за стандартизованим розчином	
хлоридної кислоти	58
3.6.3. Лабораторна робота № 5	
Визначення тимчасової твердості води	60
3.7. Метод осаджувального титрування	62
3.7.1. Аргентометричне титрування	62
3.7.2. Лабораторна робота № 6	
Аргентометричне визначення вмісту хлорид-іонів	
(метод Мора)	63
3.8. Комплексонометричне титрування	65
3.8.1. Лабораторна робота № 7	
Комплексонометричне визначення	
загальної твердості води	67
3.9. Методи окисно-відновного титрування	69
3.9.1. Метод перманганометрії	71
3.9.2. Лабораторна робота № 8	
Стандартизація розчину калій перманганату	
за щавлевою кислотою	72
3.9.3. Лабораторна робота № 9	
Визначення вмісту Феруму в солі Мора	76
3.10. Запитання до колоквиуму та задачі	
з титриметричного аналізу	78
4. Спектрофотометричний аналіз	82
4.1. Загальні положення	82
4.2. Лабораторна робота № 10	
Фотоколориметричне визначення вмісту	
Купруму в розчині	88
4.3. Запитання до колоквиуму та задачі	
з спектрофотометричного методу аналізу.....	91
5. Електрохімічні методи аналізу	93
5.1. Потенціометричний аналіз	94
5.2. Лабораторна робота № 11	
Визначення обмінної кислотності ґрунтів	99
5.3. Лабораторна робота № 12	
Визначення кількості нітратів у ґрунті	

методом прямої потенціометрії	105
5.4. Лабораторна робота № 13	
Визначення концентрації натрій гідроксиду	
методом потенціометричного титрування	108
5.5. Запитання до колоквиуму та задачі	
з електрохімічних методів аналізу	112
6. Тестові завдання до курсу кількісного аналізу	114
Додатки	117
Список рекомендованої та використаної літератури	125
Предметний покажчик	126

Список умовних позначень та скорочень

 – основні наукові поняття розділу та ключові слова;

 – теоретичні відомості ;

 – запишіть;

 – зверніть увагу ;

 – повторіть;

 – виконайте вправу;

х.ч. – маркування реактиву (хімічно чиста речовина);

ч.д.а. – маркування реактиву (чиста речовина для аналізу);

C – еквівалентна концентрація, моль/дм³;

C_M – молярна концентрація, моль/дм³;

T – титр розчину, г/см³;

ω – масова частка, %;

$\Delta X_{\text{відн.}}$ – відносна похибка визначення, %;

A – оптична густина розчину;

T – пропускання забарвленого розчину;

ϵ_λ – молярний коефіцієнт поглинання;

I_0 – інтенсивність світлового потоку з довжиною хвилі λ , що падає на зразок;

I – інтенсивність світлового потоку після проходження l см забарвленого розчину;

l – довжина шару, що поглинає світло, см;

ГДК – гранично допустима концентрація;

ЕРС - електрорушійна сила гальванічного елемента;

E – електродний потенціал; ω

E^0 – стандартний електродний потенціал, мВ;

R – газова стала (8,31 · Дж·моль⁻¹·К⁻¹);

T – температура вимірювання, К;

F – стала Фарадея (96 485 Кл/моль).

Вступ

Аналітична хімія – розділ хімії, який вивчає методи дослідження якісного і кількісного складу речовин та їх сумішей, установленням будови сполуки і складається з двох частин: якісного і кількісного аналізу. Залежно від того, які компоненти треба дослідити, розрізняють: **ізотопний, елементний, функціональний, молекулярний та фазовий аналізи.**

За допомогою **якісного аналізу** встановлюють, з яких елементів, іонів, молекул складається речовина або суміш, що досліджується. **Кількісний аналіз** дозволяє визначити кількісне співвідношення складових частин у речовині або суміші і широко використовується в різних галузях промисловості та науки.

Виділяють три напрямки аналітичної хімії:

- 1) загальні теоретичні основи;
- 2) розробка методів аналізу;
- 3) аналітична хімія окремих об'єктів.

Основні цілі аналітичної хімії – забезпечити залежно від завдання досліду точність, високу чутливість, експресність і вибірковість аналізу.

Особливість аналітичної хімії – вивчення та використання для розробки методик аналізу не загальних, а індивідуальних специфічних властивостей речовини, що пов'язано з фундаментальними знаннями інших розділів хімії: органічної, неорганічної, фізичної, колоїдної, хімії високомолекулярних сполук та ін. Тому аналітичну хімію часто небезпідставно називають «королевою хімією».

Хімічний аналіз проводили ще з давніх часів: аналізували коштовні метали, руди та сплави. Наприклад, метод визначення Ауруму, Аргентуму та платинових металів є метод з використанням пробірного каменю, на який наносять смужки ювелірними виробами, які аналізуються. За виглядом таких смужок, їх товщиною та забарвленням оцінюють пробу коштовного металу. Цей метод уперше описав Теофраст у книзі «О каменях» (IV–III ст. до н. е.). Його і зараз застосовують в інспекціях пробірного надзору.

У XIV–XV ст. алхіміки вперше для аналізу почали використовувати зважування. У XVI–XVII ст. з'явилися нові способи аналізу речовини, які ґрунтуються на реакціях у розчинах (наприклад, визначення іонів Ag^+ за реакцією з Cl^-). Засновником аналітичної хімії вважають Р. Бойля (XVII), який вперше дав

визначення «хімічного аналізу». Часом утворення аналітичної хімії як науки та створення її теоретичних основ вважають кінець XIX ст. і пов'язують це з виходом у світ книги В. Оствальда «Наукові основи аналітичної хімії» (1894 р.). У XIX ст. відбулися перші розробки методів кількісного (Ф. Декрузиль, Ж. Гей-Люссак) та якісного аналізу (Т. Бергман, К. Френзеніус, Г. Розе). Крім того, роботами хіміків М.О. Ільїнського та Л.О. Чугаєва було засновано використання органічних реактивів у якісному аналізі неорганічних об'єктів, що дало змогу розробити специфічні методики дослідження та суттєво знизити межу визначення.

У XX ст. з'явилося багато фізико-хімічних та фізичних методів дослідження, наприклад мас-спектрометричний і рентгенівський. Велике значення мало відкриття хроматографії М.С. Цветом у 1903 р.

Сучасний етап розвитку аналітичної хімії цікавий тим, що дослідження виходять далеко за межі цієї науки. Тепер якісний та кількісний аналіз виконується не лише хімічними методами, які вважаються класичними методами дослідження складу речовини, а й фізичними та біологічними методами.

Основними напрямками розвитку аналітичної хімії є:

1. Розробка високочутливих методів дослідження за аналізом мікрооб'єктів (*мікрохімічний аналіз*).

2. Упровадження методів локального аналізу (наприклад, у точці та на поверхні), аналізу без руйнування об'єкта дослідження.

3. Удосконалення поточного та дистанційного аналізу на виробництві.

4. Важливою тенденцією є автоматизація та математизація аналізу. Наприклад, на комбінатах хлібопродуктів почали широко застосовувати інфрачервоні аналізатори, які дозволяють використовуючи попередню калібровку і відповідний математичний апарат проводити детальний аналіз сировини на вміст вологи, протеїну, клітчатки, кальцію, фосфору тощо.

5. Розробка тест-методів визначення, які дозволяють суттєво зменшити час дослідження та проводити визначення з необхідною точністю без використання дорогого обладнання. В теперішній час вже широко застосовуються тест-методи з аналізу



Рис.1. Експрес - аналізатор зерна «Інфратек 1241»

основних мікотоксинів, наприклад, афлотоксину, зеараленону, дезоксиніваленону, охратоксину.

Основні об'єкти кількісного дослідження в сільському господарстві – ґрунти, добрива, пестициди, корми та ін. Зокрема, ґрунт аналізується для того, щоб визначити ступінь забезпечення рослин поживними речовинами. Крім того, досліджується вміст у ґрунті небезпечних речовин: пестицидів, гербіцидів, важких металів тощо. Кількісний аналіз мінеральних добрив необхідний для перевірки місткості в них поживних для рослин речовин. А аналіз пестицидів дає змогу встановити кількість діючої речовини. Ґрунтовний кількісний аналіз комбікормової сировини та готових комбікормів дозволяє оцінити поживну цінність, відповідність готової продукції заданій рецептурі, що дозволяє збільшити продуктивність тварин.

Вивчення основних методів дослідження речовини допоможуть закріпити знання, що були отримані студентами на інших курсах хімії, зокрема в курсах загальної та біонеорганічної хімії, органічної, фізичної та колоїдної хімії. Крім того, знання основних положень кількісного аналізу необхідні для вивчення таких спеціальних агрономічних дисциплін, як ґрунтознавство, агрономічна хімія, мікробіологія, хімія захисту рослин, хімічна екологія. Отримані знання з кількісного аналізу допомагають зрозуміти важливість детального контролювання процесів переробки продукції сільського господарства. Теоретичні знання та практичні навички з кількісного аналізу, які студенти отримують протягом вивчення цього курсу, достатні для подальшого більш глибокого вивчення аналітичної хімії, розробки нових методів дослідження та роботи в агрохімічних лабораторіях.

1. Предмет і методи кількісного аналізу

□ **Основні наукові поняття розділу та ключові слова:** кількісний аналіз, середня проба, точність вимірювання, метод аналізу, хімічні методи аналізу, фізичні методи аналізу, фізико-хімічні методи аналізу, біологічні методи аналізу, гравіметричний (ваговий) аналіз, титриметричний аналіз, газовий аналіз, інструментальні методи аналізу, макрометоди, мікрометоди, ультрамікрометоди, молекулярний аналіз, функціональний аналіз, елементний аналіз, методика аналізу, рандомізований відбір проб, проба, первинна середня проба, метод квартування, представницькість проби, мокре озоління, сухе озоління, похибка вимірювання, вимірювання, відтвореність результатів вимірювання, систематичні похибки, випадкові похибки, методичні похибки, інструментальні похибки, реактивні похибки, індивідуальні похибки, правильності вимірювання, стандартні зразки, незалежний метод аналізу, холостий дослід, збіжність результатів вимірювання, довірчий інтервал, абсолютна похибка аналізу, відносна похибка аналізу, промахи.

□ **Кількісний аналіз** – сукупність хімічних, фізико-хімічних і фізичних методів визначення кількісного співвідношення компонентів, які входять до складу речовини, що аналізується.

За кількістю речовини, яку беруть для аналізу, розрізняють макро-, полумікро-, мікро- й ультрамікрометоди кількісного аналізу. У **макрометодах** маса проби становить приблизно $>0,1$ г, а об'єм розчину >10 см³. Це найбільш розповсюджений метод аналізу в аграрних, виробничих, наукових та навчальних лабораторіях, який дає високоточні результати з малою похибкою вимірювання. При макроаналізі використовують усі нижчезазначені методи кількісного визначення.

У **мікрометодах** маса проби від 10^{-2} до 10^{-3} г, об'єм розчину – $1-10^{-2}$ см³. Мікрохімічний аналіз застосовують у металургії, мінералогії, в судово-криміналістичних, біохімічних та клінічних дослідженнях, в органічній хімії для аналізу синтезованих сполук, у радіохімії тощо. Велике значення в мікрохімічному аналізі мають техніка та методика експерименту, а також практичні навички дослідника. У мікрохімічному аналізі використовують стандартні методи визначення компонентів, в основі яких є найбільш специфічні хімічні реакції.

В *ультрамікрометодах* маса проби та розмір розчину – $1-10^{-1}$ мг і $10^{-3}-10^{-6}$ см³ відповідно. Об'єктами ультрамікрохімічного аналізу є невелика кількість різних природних та синтезованих сполук, домішки в сплавах металів, мінералах, метеоритах тощо. Методи підготовки та аналізу в ультрамікрометодах дуже специфічні та індивідуальні. При проведенні такого аналізу використовують спеціальний капілярний посуд та мікроскоп.

Залежно від об'єкта дослідження розрізняють неорганічний та органічний кількісний аналіз. Крім того, кількісний аналіз розподіляють на елементний, функціональний та молекулярний. **Елементний аналіз** дозволяє встановити вміст складових елементів (іонів). **Функціональний аналіз** пов'язаний з установленням кількості функціональних (реакційно здатних) атомів і груп у зразку. **Молекулярний кількісний аналіз** – аналіз індивідуальних хімічних сполук, які характеризуються певною молекулярною масою.

Основними завданнями кількісного аналізу можна вважати:

1. Установлення елементного та молекулярного складу об'єкта, що досліджується, або визначення вмісту його окремих компонентів.
2. Визначення точної концентрації розчиненої речовини в певному об'ємі розчину.
3. Приготування реагентів точної концентрації.
4. Оцінка точності вимірювань.

Метод аналізу – сукупність принципів, на яких базується визначення.

Методика аналізу – визначена послідовність виконання певних дій (підготовка зразка, додавання реактивів, особливості вимірювання тощо) при проведенні дослідження.

Сучасні методи кількісного аналізу дуже різноманітні і поділяються на чотири групи:

1. Хімічні;
2. Фізичні;
3. Фізико-хімічні;
4. Біологічні.

Хімічні методи ґрунтуються на вивченні хімічних перетворень, які відбуваються в результаті хімічної реакції. Це найстаріші методи дослідження, які не потребують складної апаратури, що робить їх простими та доступними для виконання. Деякі з цих методів можна застосовувати в польових лабораторіях. Обмеження у використанні хімічних методів пов'язані з труднощами в аналізі компонентів у суміші, порівняно невеликою межею чутливості тощо.

Хімічні методи аналізу поділяються на:

1. Гравіметричний (ваговий) аналіз.
2. Титриметричний (об'ємний) аналіз.
3. Газоволюмометричний (газовий) аналіз.

Гравіметричний (ваговий) аналіз – це вид хімічного кількісного аналізу, що базується на вимірюванні маси речовини відомого складу, яка хімічно зв'язана з компонентом, що досліджується. Гравіметричний метод відносять до класичних методів аналізу (достатньо старий і точний метод кількісного визначення).

Титриметричний аналіз базується на точному вимірюванні об'єму розчину реактиву, використаного на реакцію з речовиною, яка визначається. Титриметричний аналіз є найбільш розповсюдженим у лабораторіях харчових та сільськогосподарських виробництв.

Газовий аналіз базується на вимірюванні об'єму газу, що утворюється або поглинається внаслідок хімічної реакції. Цей тип аналізу використовують у контролі технологічних процесів на виробництві. У зв'язку з невисокою точністю вимірювання газових об'ємів цей метод не знайшов широкого використання у лабораторних дослідженнях.

Фізичні методи використовують наявні залежності між фізичними властивостями речовин та їх хімічним складом. До них належать методи, що дозволяють встановити природу речовини, наприклад методи ядерного магнітного резонансу (ЯМР), протонного магнітного резонансу (ПМР), хроматографія тощо.

Фізико-хімічні методи кількісного аналізу базуються на спостереженні фізичних явищ, які виникають при хімічних реакціях. До них відносять оптичні методи аналізу (абсорбційну спектроскопію, флуоресцентний аналіз та ін.), електрохімічні методи аналізу (потенціометрія, кондуктометрія, полярографія та ін.), радіометричні методи аналізу.

У цей час широкого вжитку набувають біологічні методи кількісного визначення. **Біологічні методи** в кількісному визначенні використовують зміну стану біологічних об'єктів при зміні навколишнього середовища. Серед біологічних методів слід відзначити метод імуноферментного аналізу (ІФА), який використовується для аналізу мікотоксинів, та метод полімеразної ланцюгової реакції (ПЦР), за допомогою якого визначають цілу низку антитіл.

Фізичні та фізико-хімічні методи потребують використання необхідної вимірювальної апаратури, тому їх ще називають

інструментальними методами аналізу. Перевагами таких методів є низька межа виявлення, експресність, можливість автоматизації процесу, що призводить до зменшення впливу людського фактора.

Проведення повного аналізу будь-якої речовини складається з окремих етапів:

1. Відбір середньої проби речовини.
2. Підготовка її до аналізу (наприклад, попереднє підсушування, якщо проба містить надлишок вологи).
3. Розчинення проби та її фільтрація від механічних домішок (за необхідністю).
4. Вибір методу та методики аналізу.
5. Проведення аналізу та статистична обробка отриманих даних.

1.1. Відбір середньої проби

Відбір проби – перша й одна з найважливіших операцій в аналізі, від якої суттєво залежить правильність отриманих результатів.

Проба – певна частина об'єкта, що вивчається, яка використовується в будь-якому якісному чи кількісному аналізі. Основною характеристикою проби є її **представницькість** – відповідність середнього результату вимірювання істинному значенню певного параметра в усьому об'єкті дослідження.

Представницькість зумовлюється трьома факторами, які тісно пов'язані між собою:

1. Відносний розмір проби як частини системи.
2. Ступенем неоднорідності об'єкта, що досліджується.
3. Відтвореністю методу дослідження.

Наприклад, якщо досліджувана система повністю гомогенна (однорідна), то будь-яка її частина може вважатися представницькою пробой. Якщо ж проба за розмірами близька до розмірів об'єкта аналізу, то і в такому разі проба буде вважатися представницькою. Однак такі випадки ідеальні і на практиці трапляються дуже рідко, тому в кожному конкретному випадку

необхідно оптимізувати розмір проби таким чином, щоб вона була представницькою. Представницькість проби суттєво залежить від

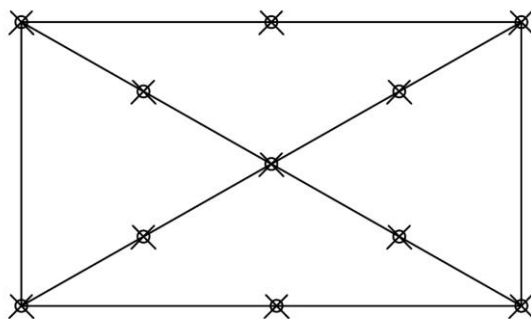


Рис 2. Відбір проб методом «конверта»

ступеня подрібнення об'єкта – чим більше подрібнена речовина, яка аналізується, тим вища представницькість проби. Відбір проби повинен бути **рандомізований** – проводиться у випадковому порядку у випадкових точках об'єкта. Якщо об'єкт змінює свої властивості протягом певного часу (наприклад, стічні води), то час відбору проби також обирають випадковим чином, тобто рандомізують.

Для аналізу відбирають так звану **первинну середню пробу**, яка складається з великої кількості дрібних проб, що відібрані в різних місцях аналізованого об'єкта. Правила відбору середніх проб різної продукції та сировини в промисловості і сільському господарстві суворо регламентуються Державним стандартом України (ДСТУ) і технічними умовами (ТУ) і залежать від об'єкта аналізу.

Наприклад, у сільському господарстві поширене проведення відбору проб сипучих речовин методом конверта (рис. 2). Суть такого методу полягає в тому, що з усього об'єкта тричі відбирають проби в місцях, які зазначені хрестиком на рис. 3, занурюючи

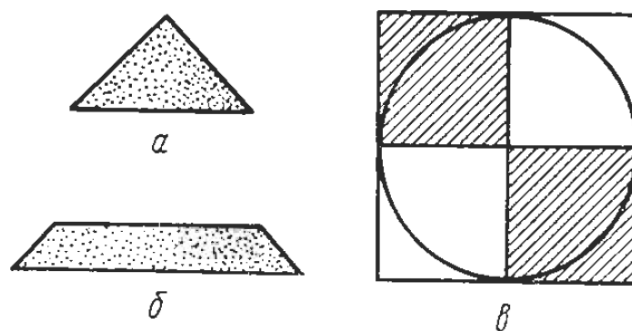


Рис. 3. Схема підготовки первинної проби методом квартування

спеціальний прилад (щуп) на всю глибину насипу. Первинна середня проба, як правило, неоднорідна і має великі розміри. Тому для аналізу її суттєво зменшують приблизно до 1–2 кг, потім подрібнюють (у разі твердих речовин) і з такої проби вже набирають наважки для аналізу.

Для зменшення об'єму твердої сипучої проби використовують **метод квартування**: первинну середню пробу розсипають на столі у вигляді конуса (рис. 3а), який сплющують, і формують коло або квадрат (рис. 3б). Отримане коло чи квадрат поділяють на чотири сектори (рис. 3в). Вміст будь-яких протилежних секторів об'єднують, а інших двох – відкидають. Квартування повторюють декілька разів, доки проба не буде мати необхідні розміри.

1.2. Розчинення проби

Велика кількість аналітичних методів дослідження складу речовини базується на використанні розчиненої форми об'єкта. Розглянемо приблизний порядок розчинення. Найпростіший випадок, коли сполука добре розчиняється в холодній чи гарячій дистильованій воді.

Якщо речовина малорозчинна у воді, то як розчинник використовують розчини кислот за приблизною схемою:

1. Розведена оцтова кислота.
2. Концентрована оцтова кислота.
3. Розведені сульфатна або хлоридні кислоти.
4. Концентрована хлоридна кислота.
5. Нітратна кислота.
6. Царська горілка (суміш азотної та соляної кислоти 1:3).

Обробка важкорозчинних речовин кислотами пов'язана з окисно-відновними процесами. Тому при виборі кислоти враховують можливі хімічні реакції, що будуть при цьому відбуватися. Слід зауважити, що пробу на розчинення проводять на невеликій кількості об'єкта.

Для «мінералізації» важкорозчинних проб органічних речовин в агрономічних лабораторіях використовують переварення проби з концентрованими сульфатною або нітратною кислотою в присутності каталізаторів (*мокре озоління* за методами К'ельдаля, Деніже, Каріуса). Іноді проводять *сухе озоління* проби – спалювання в муфельній печі з подальшим аналізом золи.

1.3. Вибір методу аналізу

Вибір методу аналізу і методики визначення будь-якого компонента в певному об'єкті зумовлюється завданням, що вирішується, та напрямком діяльності лабораторії і залежить від:

1. Чутливості методу, яка залежить від мінімальної кількості речовини, що може бути визначена за цим методом чи методикою, враховуючи систематичні похибки.
2. Відтвореності результатів вимірювання.
3. Розміру проби.
4. Швидкості і простоти виконання експерименту.
5. Собівартості одного дослідження.
6. Наявності необхідного обладнання, реактивів та співробітників потрібної кваліфікації.

1.4. Похибки в кількісному аналізі

Кількісний аналіз базується на точному вимірюванні однієї або декількох властивостей речовин, які можна порівняти за допомогою статистичної обробки результатів експерименту.

Вимірювання – процес кількісного порівняння окремої властивості об'єкта з мірою цієї властивості або зі стандартом (еталоном). Будь-яке вимірювання має певну похибку, пов'язану з точністю вимірювальної апаратури, особливостями методу та випадковими причинами. Результат вимірювання не збігається з істинним значенням властивості, що досліджується, і є лише її приблизною оцінкою.

Правильність вимірювання – характеризує близькість результатів вимірювання до справжнього значення властивості, що досліджується. Різницю між результатом вимірювання та справжнім значенням називають **похибкою вимірювання**. Усі похибки можна поділити на три класи: систематичні, випадкові та промахи.

Систематичні похибки – це однотипні (одного знака) відхилення від справжнього значення. Вони залежать від особливостей методу аналізу (**методичні похибки**), неточності вимірювань (**інструментальні похибки**), недостатньої чистоти реагентів (**реактивні похибки**) та похибки, що пов'язана з особливостями дослідника (**індивідуальні похибки**). Мірою правильності вимірювання є близькість систематичних похибок до нуля.

Інструментальні похибки знаходять і ліквідують калібруванням приладів. Ретельність у виконанні досліду та власна перевірка дозволяють привести до нуля індивідуальні похибки.

Для знаходження та усунення методичних похибок використовують:

1. Аналіз **стандартних зразків** – зразків з точно визначеним вмістом компонента, що досліджується. Такі зразки виготовляються промислово та перевіряються Держстандартом.

2. Аналіз **незалежним методом**. Для зменшення однакового впливу якого-небудь фактора незалежний метод повинен принципово відрізнятися від методу, що перевіряється.

3. **Холостий дослід** – всі стадії аналізу проводять без речовини, що досліджується.

4. Зміну розміру проби.

Випадкові похибки не мають певного знаку, в їх появі відсутня будь-яка закономірність. Причини їх виникнення невідомі. Випадкові похибки не можна усунути введенням будь-яких поправок, але вони можуть бути значно зменшені при підвищенні ретельності роботи і збільшенні числа паралельних визначень. Важко провести межу між систематичними та випадковими похибками: будь-який невідомий досліднику фактор, що привів до погіршення результатів експерименту, може бути віднесений до випадкових похибок.

Промахи – це грубі похибки, які виникають у разі неправильних вимірювань, розрахунків, неправильних записів тощо. При обробці експериментальних даних результати, що суттєво відрізняються від сукупності результатів вимірювання, відкидають з розрахунків.

До характеристик точності вимірювання відносять збіжність і відтворюваність результатів вимірювання.

Збіжність результатів вимірювання показує близькість результатів вимірювань, які відбувалися в однакових умовах. Наприклад, паралельні відліки при інструментальних вимірюваннях; результати аналізу, що отримані з аліквот одного того ж самого розчину.

Відтворюваність вимірювань показує близькість результатів вимірювання, що проводилися в різних лабораторіях або в різний час, або різними методами.

Шляхом порівняння результатів аналізу з еталонним значенням розраховують абсолютну та відносну похибки аналізу.

Абсолютну похибку аналізу (ΔX) розраховують як різницю між одержаним середнім результатом аналізу (\bar{X}) та справжнім значенням величини, що вимірюється. Значення $X_{\text{ист.}}$ може бути знайдене іншими незалежними методами:

$$\Delta X = | \bar{X} - X_{\text{ист.}} | \quad 1.1$$

$X_{\text{ист.}}$ дуже часто замінюють на $X_{\text{теор.}}$ – значення величини, що вимірюється, знайдене розрахунковим шляхом за рівнянням реакції, наприклад, у деяких гравіметричних визначеннях, або задається теоретично, наприклад, вміст компонентів у комбікормах згідно з рецептом.

Середнє значення вимірювань (\bar{X}) або середнє арифметичне вимірювань знаходять як суму значень одиничного визначення (X_i), поділену на кількість вимірювань:

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{n}, \quad 1.2$$

де n – кількість вимірювань;

$\sum X_i$ – сума значень одиничного визначення.

Відносну похибку аналізу ($\Delta X_{\text{відн.}}$, %) обчислюють як відношення абсолютної похибки до справжнього значення величини, що вимірюється:

$$\Delta X_{\text{відн.}} = \frac{\Delta X}{X_{\text{ист.}}} \cdot 100 = \pm \frac{\bar{X} - X_{\text{ист.}}}{X_{\text{ист.}}} \cdot 100, \quad 1.3$$

де $\Delta X_{\text{відн.}}$ – відносна похибка визначення, %;

ΔX – абсолютна похибка визначення;

$X_{\text{ист.}}$ – істинне значення величини, що вимірюється;

\bar{X} – одержаний середній результат аналізу.

У разі, якщо немає еталонного значення результату, проводять такий статистичний аналіз:

1. Розраховують середнє значення вимірювань.

2. Розраховують випадкове відхилення (одиначне відхилення) – різницю між окремим результатом та середнім значенням:

$$D_i = X_i - \bar{X}, \quad 1.4$$

де D_i – випадкове відхилення;

X_i – значення окремого результату вимірювання;

\bar{X} – одержаний середній результат аналізу.

3. Розраховують вибіркве стандартне відхилення окремого визначення:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{(n-1)}}, \quad 1.5$$

де S – вибіркве стандартне відхилення окремого визначення;

X_i – значення окремого результату вимірювання;

\bar{X} – одержаний середній результат аналізу;

n – кількість вимірювань.

4. Розраховують **довірчий інтервал** – межу навколо розрахованого середнього результату, куди потрапляє справжнє значення властивості, що досліджується:

$$\xi = \bar{X} \pm \frac{t_{\alpha,f} \cdot S_x}{\sqrt{n}}, \quad 1.6$$

де $t_{\alpha,f}$ (t - розподіл) статистична таблична величина, що залежить від рівня значення важливості – α ($\alpha = 1 - P$) та числа ступенів свободи – f ($f = n - 1$). P – вірогідність появи результату X_i , що для хімічних досліджень становить 0,95.

У лабораторних хімічних дослідженнях майже завжди використовують результати трьох паралельних вимірювань, для яких $f = 2$, $\alpha = 0,05$, а $t_{\alpha,f} = 4,30$. Формулу розрахунку довірчого інтервалу у випадку трьох вимірювань представимо так :

$$\xi = \bar{X} \pm \frac{4,30 \cdot S_x}{\sqrt{3}}. \quad 1.7$$

2. Гравіметричний аналіз

2.1. Загальні положення

□ **Основні наукові поняття розділу та ключові слова:** гравіметричний аналіз, метод виділення, метод відгонки, метод осадження, наважка, важки, осадження, осаджувана форма, вагова форма, фільтрування, фільтрувальний папір, фільтрат, проба на повноту осадження, промивання осаду, декантація, озоління, ексикатор, масова частка компонента, фактор перерахунку.

□ Як уже зазначалося в главі 1, гравіметричний аналіз базується на вимірюванні маси речовини відомого складу, яка хімічно зв'язана з компонентом, що досліджується. Залежно від типу хімічної реакції та аналітичних операцій, які виконуються в ході аналізу, гравіметричний аналіз поділяється на три основних методи:

1. **Метод виділення** ґрунтується на виділенні окремого компонента, який визначається в досліджуваній речовині, та його зважуванні на аналітичних терезах (наприклад, вміст золи у твердому паливі або комбікормах).

2. У **методі відгонки** визначають вміст леткого компонента в досліджуваній речовині, який виділяється при нагріванні або під дією реагенту (частіше кислот), що приводить до зменшення маси об'єкта. Таким чином визначають вологість ґрунту, вміст сухої речовини в

овочах, плодах, комбікормовій сировині, а також вміст карбон (IV) оксиду в карбонатній породі.

3. *Метод осадження* базується на зважуванні осаду точно відомого хімічного складу, який утворюється в результаті хімічної реакції компонента, який визначається з реагентом, концентрація якого точно відома.

2.2. Метод осадження

Виконання методу осадження передбачає велику кількість аналітичних операцій, що потребує багато часу. Крім того, за невеликим винятком, реагенти, що використовуються в цьому методі, не є специфічними, вони селективні – здатні утворювати осад з певною групою іонів. Якщо не провести попередній розподіл, то кожний іон в такій групі буде заважати визначенню інших іонів. Треба зауважити, що метод осадження використовують для аналізу речовин з концентрацією компонента, що аналізується, вище 1 %, відносна похибка при цьому становить лише 0,1–0,2 %. При підвищенні кількості компонентів в об'єкті досліджу та зменшенні їх масової частки відбувається зростання відносної похибки визначення. Незважаючи на це, метод осадження і досі використовують у промислових та науково-дослідних лабораторіях. Гравіметричні методи використовуються для аналізу вмісту більшості катіонів, аніонів, води, сульфур (IV) оксиду й ін. За допомогою гравіметричного аналізу визначають цілу низку органічних сполук. Наприклад, лактози в молочних продуктах, фенолфталеїну в лікарських засобах, нікотину в отрутохімікатах, холестерину в сироватці крові та ін.

Необхідні умови для проведення гравіметричного аналізу методом осадження:

1. Наявність осадника, який повинен стехіометрично реагувати тільки з компонентом, що досліджується, утворюючи при цьому стійкий до температури та розчинника осад незмінного точно відомого складу.

2. Під час аналізу необхідно запобігати втратам компонента, який визначають, за рахунок правильного підбору умов осадження, промивання та висушування осаду.

3. Упевненість у тому, що наявність певної кількості домішок майже не вплине на остаточний результат вимірювання.

Основні етапи проведення методу осадження:

1. Відбір середньої проби речовини та підготовка її до аналізу.
2. Розрахунок необхідної наважки речовини, що досліджується, та її зважування на аналітичних терезах.
3. Визначення необхідної кількості осадника та умов осадження.
4. Розчинення наважки.
5. Осадження компонента, що визначається, з обов'язковою пробою на повноту осадження.
6. Виділення осаду шляхом фільтрування та подальшого промивання від можливих домішок різної природи.
7. Підсушування осаду в сушильній шафі.
8. Озоління фільтра та прожарювання осаду в муфельній печі.
9. Визначення точної маси осаду.
10. Розрахунок результатів аналізу за рівнянням хімічної реакції.

Лабораторне обладнання та посуд:

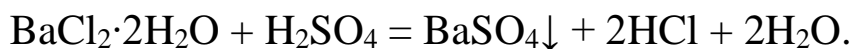
1. Газовий пальник.
2. Муфельна піч.
3. Сушильна шафа.
4. Ексикатор.
5. Водяна баня.
6. Скляні стакани, колби, палички.
7. Бюкси та скельця для взяття наважок.
8. Фарфорові чашки та тиглі.
9. Лійки для фільтрування.
10. Паперові та скляні фільтри.
11. Промивалки.

2.2.1. Розрахунок необхідної наважки

Наважкою вважають масу речовини, що досліджується, яку необхідно взяти для виконання аналізу з використанням мінімальної кількості реагентів та отримання достовірних результатів. Щоб знизити похибку аналізу та не використовувати зайвих реактивів, наважка повинна бути такою, щоб після всіх аналітичних операцій маса кристалічного осаду становила приблизно $0,5 \pm 0,05$ г. Враховуючи цю умову та використовуючи хімічне рівняння утворення осаду, розраховують необхідну наважку.

□ Приклад 1. Яку наважку барій хлориду дігідрату ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) потрібно взяти для визначення в ньому місткості Барію? Як осадник використовують розчин сульфатної кислоти.

Рівняння реакції утворення осаду:



Із 243,31 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ утворюється 233,43 г $\text{BaSO}_4 \downarrow$, тоді
з x г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ утворюється 0,5 г $\text{BaSO}_4 \downarrow$.

$$\text{Звідси } x = \frac{0,5 \cdot 243,31}{233,43} = 0,5212 \text{ г.}$$

Таким чином, для аналізу треба взяти приблизно $0,5212 \pm 0,0005$ г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Необхідну масу зразка зважують на аналітичних терезах з точністю до четвертого знака після коми.

2.2.2. Зважування або взяття наважки

Зважування або взяття наважки – одна з головних операцій гравіметричного аналізу, від якої залежить точність отриманих результатів. У зв'язку із цим в гравіметрії використовують лише аналітичні терези, точність зважування на яких становить 0,0002 г. Для порівняння: точність зважування на технохімічних терезах становить 0,02г.

Принцип роботи терезів полягає у порівнянні маси предметів (речовин), які зважують з відомою масою важків. **Важки** – набір гирок з точно відомою масою.

Існує багато моделей аналітичних терезів як вітчизняного, так і закордонного виробництва. Спільними елементами у будові будь-яких хімічних терезів (крім квадрантних) є наявність коромисла з призмами та шайбами настроювання рівноваги та шкали вимірювання, кілець для кріплення шальок, аретира, важеля вмикання-вимикання, пристосування для встановлення горизонтального рівня основи терезів за допомогою гвинтів.

Особливість будови аналітичних терезів (у тому числі ВЛД-200) зумовлена їх високою чутливістю і здатністю визначати масу, починаючи з 0,2 мг. У зв'язку із цим вони додатково містять:

1. Демпфери – повітряні заспокоювачі, що припиняють коливання коромисла зі стрілкою відразу після опускання аретира.

2. Дискова рукоятка – складається з двох кілець, поворот яких приводить в дію обладнання для механізованого процесу накладання дрібних важків (від 10 до 990 мг) на горизонтальну планку, яка закріплена на сережці правої шальки терезів.

3. Вейтограф – оптичний пристрій із світловим екраном, на якому видно збільшене зображення мікрошкали для визначення точної маси наважки.

Квадрантні (одноплечі) терези складаються з однієї шальки для навантаження та маятниковою противагою (квадранта). Такі терези зручні у використанні та забезпечують більш високу швидкість зважування за рахунок повністю механізованого накладання важелів. Робота на аналітичних терезах вимагає акуратності, щоб підтримувати їх в робочому стані та забезпечувати потрібну точність вимірювань.

★ *Правила користування аналітичними терезами:*

1. В усіх випадках зважування та перевірки робочого стану терезів відлік показань за допомогою вейтографа проводять при зачинених дверцятах.

2. Перед кожним зважуванням перевірте чистоту шальок терезів та їх рівновагу у ненавантаженому стані, тобто наявність нульової відмітки на шкалі вейтографа.

3. Під час зважування предмет дослідження розміщують на лівій шальці терезів, а важки – на правій. Розміщувати і предмет, і важки необхідно близько до центру шальки, щоб уникнути перекосу останньої і пов'язаної із цим помилки зважування.

4. Забороняється класти на шальки терезів вологі або брудні предмети, розсипати чи розливати реактиви в середині шафи терезів.

5. Зважувати речовини необхідно у бюксі, тиглі або на часовому скельці. Забороняється зважувати хімічні сполуки безпосередньо на шальці або на папері.

6. Треба зважувати предмети лише при кімнатній температурі. Зважування гарячих або дуже охолоджених предметів буде призводити до неправильних результатів та скорішої амортизації зважувальної системи. Такі предмети перед зважуванням витримують в ексікаторі не менше 20 хв для прийняття ними кімнатної температури.

7. Набір важків для зважування слід зберігати у зачиненому футлярі, з якого потрібно виймати їх тільки пінцетом. Забороняється виймати важки руками, оскільки при цьому вони забруднюються і змінюють свою масу.

8. Під час зважування піднімати й опускати аретир потрібно повільно і повертати його рукоятку до упору.

9. Не можна навантажувати терези понад передбачену для них максимальну масу.

10. Результати зважування записують одразу до робочого журналу, записи на окремих папірцях забороняються.

11. Після завершення зважування необхідно поставити аретир в положення «вимкнуто», вимкнути терези та повністю їх розвантажити від важок та наважки з тарою.

2.2.3. Розчинення наважки

Загальні положення щодо розчинення наважки такі ж самі, як і розглянуті в главі 1.2 щодо розчинення проби. Стосовно гравіметричного методу осадження можна додати: якщо досліджувана речовина розчинна у воді, то наважку з бюксу кількісно переносять у хімічний стакан і розчиняють в 100–150 см³ дистильованої води. При необхідності закрити склянку з наважкою нагрівають на азбестовій сітці чи на водяній бані до температури набагато нижчій, ніж температура кипіння розчину, щоб запобігти втраті речовини або її хімічному руйнуванню.

2.2.4. Осадження

Осадження – одна з найголовніших операцій гравіметричного аналізу, на якій базується метод осаджування. Від правильного вибору осадника і умов осадження значною мірою залежить точність результатів аналізу. У гравіметричному аналізі розрізняють осаджувану та вагову форми.

Осаджуваною формою називається та сполука, з якої складається осад.

Ваговою формою є сполука, яку зважують після прожарювання та масу якої безпосередньо використовують для остаточних розрахунків.

★ *Вимоги до осаджуваної форми:*

1. Осад повинен мати малу розчинність в певному розчиннику та зберігати постійний стехіометричний склад.

2. Осад повинен мати крупнокристалічну структуру, яка полегшує його фільтрування, промивання та сприяє зменшенню втрат.

3. Осаджувана форма повинна легко і повно переходити у вагову форму чи збігатися з нею.

★ *Вимоги до вагової форми:*

1. Склад вагової форми повинен повністю відповідати її хімічній формулі.

2. Вагова форма повинна бути хімічно стійкою в широкому діапазоні температур та не змінювати свого складу при контакті з повітрям.

3. Щоб знизити похибки визначення, вагова форма повинна мати якомога більшу молекулярну масу та містити якомога менше атомів компонента, що досліджується.

Вимоги до осаджуваної та вагової форм беруть до уваги при виборі осадника. Враховують також значення добутку розчинності (ДР) можливих осаджуваних форм та обирають той осадник, з яким компонент, що досліджується, утворює найменш розчинну сполуку (ДР має найменше значення). Крім того, при виборі осадника враховують його селективність стосовно до компонента, що аналізують, і його летючість. Наприклад, для визначення вмісту Барію в BaCl_2 як осаджувач використовують розчин сульфатної кислоти, а не її розчинні солі (K_2SO_4 , Na_2SO_4), тому що осаджувана форма – барій сульфат – фактично не розчинна у воді ($\text{ДР} = 1,1 \cdot 10^{-10}$) і збігається з ваговою формою, а сульфатна кислота, порівняно з її солями, є легкою речовиною і її надлишок може бути легко видалений при прожарюванні.

Утворення крупнокристалічного осаду суттєво зменшує похибку аналізу. Навпаки, утворення дрібних частинок осаду призводить до втрати певної кількості осаджуваної форми, а утворення колоїдного осаду взагалі ускладнює фільтрування. Тому в гравіметрії використовують осаджувану форму, що має крупнокристалічну структуру.

★ *Умови утворення крупнокристалічного осаду:*

1. Для осадження використовують розведені розчини речовини, що аналізується, та осадника. Це перешкоджає утворенню дрібних кристалів та співосадженню домішок внаслідок уповільнення випадіння осаду.

2. Розчин осаджувача додають повільно, по краплях, постійно перемішуючи. При цьому краплі розчину осаджувача розводять великим об'ємом розчину, що аналізується, внаслідок чого відбувається запобігання локальному пересиченню та осад поглинає менше домішок.

3. Осадження проводять з підігрітого розчину, що приводить до збільшення розчинності осаду та сприяє формуванню крупних кристалів.

4. Одержаний осад витримують близько 2 год на гарячій водній бані і залишають його для визрівання на півдобу чи одну добу. При цьому відбувається зростання великих кристалів за рахунок розчинення дрібних кристалів.

Розрахунок необхідного об'єму осаджувача проводять знаючи наважку досліджуваної речовини. Крім того, необхідно враховувати, що для повноти осадження необхідно брати півтора-, двократний надлишок осадника від розрахованого.

□ Приклад 2. Визначити об'єм розчину H_2SO_4 з концентрацією $C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$ моль/дм³, необхідний для повного осадження Барію з наважки $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,5 г.

Рівняння реакції утворення осаду таке ж саме, як і в прикладі 1:
 1 моль $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (244,31 г/моль) реагує з 1 моль H_2SO_4 (98 г/моль),
 В 1000 см³ H_2SO_4 з концентрацією $C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$ моль/дм³
 міститься два еквіваленти H_2SO_4 ,
 з 244,31 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ осаджується 1000 см³ 2 моль/дм³ H_2SO_4 ,
 з 0,5 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ осаджується x см³ 2 моль/дм³ H_2SO_4 .

$$\text{Звідси } x = \frac{0,5 \cdot 1000}{244,31} = 2,05 \text{ см}^3.$$

Об'єм осаджувача, що необхідно взяти для аналізу, дорівнює:

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,05 \cdot 1,5 = 3,1 \text{ см}^3.$$

2.2.5. Фільтрування

Фільтрування – це операція гравіметричного аналізу, в результаті якої відділяють отриманий осад від розчину, що містить сторонні домішки, неосаджені іони, надлишок осадника.

Для фільтрування використовують спеціальний **фільтрувальний папір**, так звані беззольні фільтри. Маса золи, що утворюється при спалюванні одного такого фільтра, дуже мала і її зазвичай не враховують при розрахунках. Промисловість виробляє беззольні фільтри різних діаметрів (6, 7, 9 та 11 см). Залежно від щільності паперу (діаметра пор) фільтри поділяються на три сорти, що мають своє маркування – стрічку певного кольору. Чорну (або червону) стрічку мають найменш щільні фільтри. Їх використовують для виділення аморфних осадів, наприклад, гідроксидів феруму (III) та алюмінію. Швидкість фільтрування за допомогою таких фільтрів дуже велика. Білу стрічку мають фільтри середньої щільності, які

використовують для фільтрування більшості кристалічних осадів. Синьою стрічкою (баритові фільтри) маркують найбільш щільні фільтри з дрібними порами. Такі фільтри використовують для виділення дрібнокристалічних осадів, наприклад, барій сульфату і кальцій оксалату, однак фільтрування відбувається дуже повільно.

Для розміщення фільтра використовують певну скляну лійку: фільтр повинен не доходити до верхнього краю на 5–10 мм. Круглий фільтр спочатку перегинають по діаметру навпіл, потім ще раз складують удвічі. Потім фільтр розкривають, вкладають у лійку, розправляють і змочують дистильованою водою – між склом та папером не повинні залишатися бульбашки повітря. Лійку з фільтром ставлять у кільце штатива і підставляють колбу або стакан для збирання фільтрату.

Далі проводять **декантацію**. Рідину над осадом по скляній паличці обережно зливають зі стакану на фільтр. Таким чином, пори фільтра ще не встигнуть забитися твердими частинками і фільтрування відбудеться швидше. Під час наповнення лійки носик стакану треба не відривати від скляної палички. Щоб запобігти переливанню розчину та попаданню частинок осаду до фільтрату, лійку заповнюють розчином на 5–10 мм нижче рівня фільтра. Нову порцію розчину з осадом додають обережно по стінках лійки лише після повної фільтрації попередньої. Така процедура дозволить уникнути розриву фільтра.

Крім паперових фільтрів, у гравіметрії використовують також різні за розмірами пор скляні фільтри і фарфорові лійки Бюхнера для фільтрування за допомогою вакуум-насоса Комовського.

Фільтрат – розчин, що залишився після фільтрування осаду, який містить окремі компоненти речовини, що аналізується, та надлишок осадника.

Після звершення фільтрування проводять **пробу на повноту осадження**. Для цього декілька крапель фільтрату відбирають у пробірку та додають 1–2 краплі осаджувача. Якщо проба позитивна (утворився осад чи муть), то фільтрат ще містить незв'язаний компонент, що аналізується, і до нього додають деякий об'єм осаджувача. Після цього повторюють процедуру фільтрування. Якщо проба негативна, то переходять до етапу промивання осаду.

2.2.6. Промивання осаду

Промивання осаду – обов’язкова операція в гравіметрії. Осад повинен бути хімічно чистим: його склад повинен відповідати складу осаджувальної форми і не містити ніяких домішок (інших продуктів реакції, надлишку осаджувача, забруднень, що були в наважці аналізованої речовини). Промивання осаду проводять, враховуючи його розчинність, холодною чи гарячою дистильованою водою або промивною рідиною, яка містить невелику кількість осаджувача чи електроліту.

★ *Промивання проводять в декілька етапів:*

1. Спочатку змивають залишки осаду зі склянки, де проводили осадження, додаючи 20–30 см³ промивної рідини, ретельно перемішують і зливають суміш на фільтр з осадом. Таку операцію проводять до повного перенесення осаду.

2. Ретельно обмивають склянку та склянку паличку.

3. Зливають промивну рідину по краях фільтра, щоб зібрати увесь осад по центру.

4. Проводять промивання осаду на фільтрі чотири – п’ять разів невеликими порціями холодної дистильованої води, даючи їй кожний раз повністю стікати. Повноту виведення відомих домішок можна визначити завдяки аналітичним реакціям на певні іони. Так, для визначення відсутності аніона хлору до декількох крапель фільтрату додають 1–2 краплі розчину аргентум нітрату. При відсутності осаду можна свідчити про повне відмивання аніона хлору.

2.2.7. Висушування осаду

Висушування осаду необхідне для звільнення його від води. Осад висушують разом з фільтром. Лійку з осадом накривають аркушем зволоженого фільтрувального паперу, бокові частинки якого щільно притискають до її поверхні, та поміщають у сушильну шафу на 20–30 хв при температурі не вище 90–105 °С.

2.2.8. Прожарювання осаду

Прожарювання осаду проводять для отримання чистої вагової форми, масу якої можна використовувати в подальших розрахунках. Прожарювання проводять без виділення фільтра. Винятком є ті випадки, коли речовини осаду реагують з карбоном, що утворюється при спалюванні фільтра.

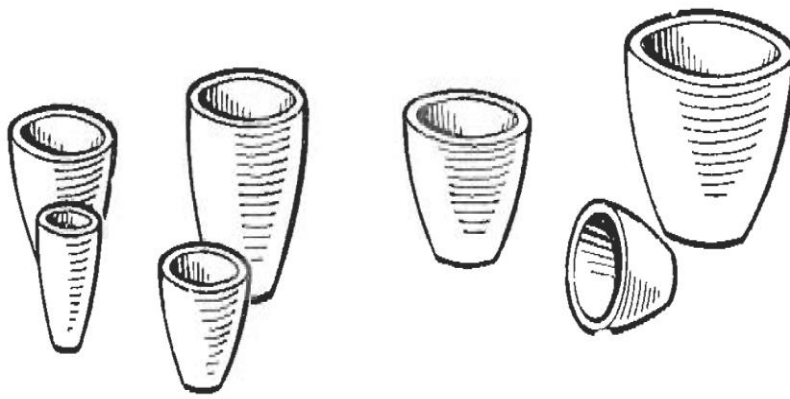


Рис. 4. Фарфорові тиглі

У фарфоровий тигель (рис. 4), доведений до постійної маси, вкладають ретельно складений фільтр з осадом. Потім тигель розміщують у фарфоровому трикутнику на кільці штатива і обережно нагрівають на невеликому полум'ї газового пальника. Фільтр повинен повністю обуглитися без спалахування. Увесь цей процес отримав назву **озоління**. Закінчивши озоління фільтра, тигель переносять в заздалегідь нагріту до необхідної температури муфельну піч і прожарюють 25–30 хв, потім виймають та охолоджують в ексікаторі до кімнатної температури, зважують на аналітичних терезах, розраховують масу вагової форми.

★ Доведення тигля (скляного бюкса) до постійної маси включає такі операції:

1. Зважити на аналітичних терезах чистий та висушений тигель (бюкс), на якому попередньо нанести маркування (m_1).
2. Прожарити 45 – 60 хв у муфельній печі тигель або в сушильній шафі скляний бюкс з відкритою кришечкою, що розташовується на ребрі поряд з бюксом, при температурі проведення досліду.
3. Охолодити тигель (бюкс із закритою кришкою) в ексікаторі та зважити на аналітичних терезах (m_2).
4. Якщо різниця мас Δm ($\Delta m = m_2 - m_1$) буде становити $\pm 0,0002$ г, то можна вважати, що тигель (бюкс) приведено до постійної маси.
5. Якщо Δm буде більша, ніж $\pm 0,0002$ г, слід повторити операції за пунктами 2–4, порівнюючи отриману масу тигля (бюкса) з попередньою.
6. Тиглі (бюкси) з визначеною постійною масою слід зберігати в ексікаторі.

2.2.9. Ексикатор

Ексикатор – прилад для повільного висушування та зберігання речовин, які легко поглинають вологу з повітря.

Як вологопоглинальну речовину використовують:

- попередньо прожарений кальцій хлорид у вигляді шматочків;
- силікагель та алюміній оксид з додаванням у ролі індикатора надлишкової вологи кобальт хлориду;
- фосфор (V) оксид;
- концентрована сульфатна кислота (95–96%).

Вологопоглинальними речовинами заповнюють $\frac{1}{3}$ конічної частини ексикатора. Протягом роботи стежать за фізичним станом та забарвленням адсорбента, що є індикатором його вологопоглинальної здатності, і при необхідності замінюють. Наприклад, силікагель та алюміній оксид, які не містять води, мають синє забарвлення, при надлишку вологи ці сорбенти набувають рожевого забарвлення, сульфатну кислоту змінюють в разі її потемніння, фосфор (V) оксид замінюють, коли його шматочки переходять в єдиний пласт. Деякі насичені водою адсорбенти регенерують при нагріванні: силікагель при температурі 200 °С, алюміній оксид при температурі 175 °С, кальцій хлорид при температурі 150–180 °С.

Адсорбент накривають порцеляною вкладкою, яку кладуть на дно ексикатора над конусоподібною частиною. Для того, щоб ексикатор був герметичним, притерті поверхні змащують вазеліном. Якщо в ексикатор помістити гарячі тиглі (бюкси), то внаслідок нагрівання повітря кришка ексикатора іноді може трошки піднятися і впасти. Щоб цього не відбулося після того, як гарячі тиглі (бюкси) розташували в ексикаторі, його накривають кришкою, яку трошки зсувають ліворуч-праворуч, тобто притирають. При охолодженні тигля (бюкса) усередині ексикатора виникає невеличкий вакуум і кришка тримається дуже щільно. Щоб відкрити ексикатор, треба зсунути кришку вбік, лише потім її підняти.

Ексикатори дуже часто необхідно переносити з місця на місце, і при цьому можливі випадки, коли кришка злітає і розбивається. Тому, при перенесенні, обов'язково необхідно притримувати кришку.

2.2.10. Розрахунки в гравіметричному аналізі

Зазвичай остаточні розрахунки в гравіметричному аналізі дуже прості і полягають у розрахунку масової частки компонента, що

досліджується, на основі хімічного рівняння взаємодії та визначеної маси вагової форми.

У загальному випадку **масова частка компонента** (позначається, як ω) показує, яка маса компонента міститься в 100 г речовини. Вимірюється у відсотках і дорівнює відношенню маси компонента до всієї маси речовини, помноженому на 100 %:

$$\omega = \frac{m_k}{m_p} \cdot 100, \quad 2.1$$

де ω – масова частка, %;

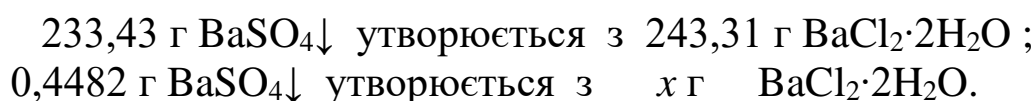
m_k – маса компонента;

m_p – маса речовини.

Гравіметричні визначення можуть мати різну мету. У більшості випадків визначають відсоток діючих речовин у технічному зразку або суміші. Іноді, коли речовина є хімічно чистою, визначають відсотковий склад елементів у речовині, що дозволяє скласти формулу нової синтезованої речовини. Порядок визначення в обох випадках може залишатися однаковим, але ж розрахунки при цьому різні.

Приклад 3. Визначити масову частку (%) чистого $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в зразку технічного $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, якщо наважка становить 0,5680 г, а маса осаду (BaSO_4) після прожарювання – 0,4482 г.

Визначення базується на хімічному рівнянні реакції утворення осаду, що наведено в прикладі 1:



$$\text{Звідси, } x = \frac{0,4482 \cdot 243,31}{233,43} = 0,4671 \text{ г.}$$

Маса наважки приймається за 100 %. Тоді,

0,5680 г наважки відповідає 100%;

0,4671 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ відповідає x %.

$$\text{Звідси, } x = \frac{0,4671 \cdot 100}{0,5680} = 82,24\%.$$

Відповідь: 82,24%.

Приклад 4. Визначити масову частку (%) Барію в хімічно чистому реактиві $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, якщо наважка реактиву становить

0,4750 г, а маса осаду BaSO_4 після прожарювання – 0,4520 г. Розрахувати абсолютну та відносну похибку експерименту:

233,43 г $\text{BaSO}_4 \downarrow$ містить 137,4 г BaCl_2 ;

0,4520 г $\text{BaSO}_4 \downarrow$ містить x г BaCl_2 .

$$\text{Звідси, } x = \frac{0,4520 \cdot 137,4}{233,43} = 0,2661 \text{ г.}$$

Маса наважки приймається за 100%. Тоді

0,4750 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ відповідає 100%;

0,2661 г Ba відповідає $X_{\text{практ.}}\%$.

$$\text{Звідси, } X_{\text{практ.}} = \frac{0,2661 \cdot 100}{0,4750} = 56,02\%.$$

За формулою визначаємо теоретичну масову частку Барію в $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

244,3 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ відповідає 100%;

137,4 г Ba відповідає $X_{\text{теор.}}\%$.

$$\text{Звідси, } X_{\text{теор.}} = \frac{137,4 \cdot 100}{244,3} = 56,24\%.$$

Визначаємо абсолютну помилку:

$$\Delta X = | X_{\text{практ.}} - X_{\text{теор.}} | = 56,02 - 56,24 = 0,22, \quad 2.2$$

де ΔX – абсолютна помилка визначення;

$X_{\text{практ.}}$ – практично отримане значення;

$X_{\text{теор.}}$ – теоретично отримане значення.

Визначаємо відносну помилку:

$$\Delta X_{\text{відн.}} = \frac{\Delta X}{X_{\text{теор.}}} \cdot 100 = \frac{0,22}{56,24} \cdot 100 = 0,39, \quad 2.3$$

де $\Delta X_{\text{відн.}}$ – відносна помилка визначення, %;

ΔX – абсолютна помилка визначення;

$X_{\text{теор.}}$ – теоретично отримане значення.

Для розрахунків у гравіметричному аналізі використовують фактор перерахунку (гравіметричний фактор). **Гравіметричний фактор** (Φ) – це відношення відносної атомної маси або відносної

молекулярної маси речовини, що визначається, до відносної молекулярної маси осаду:

$$\Phi = \frac{M_1(A_1)}{M_2}, \quad 2.4$$

де $M_1(A_1)$ – молекулярна (або атомна) маса компонента, що визначається, г/моль;
 M_2 – молекулярна маса осаду, г/моль.

Формула розрахунку масової частки елемента (або іншої складової частини) в речовині має вигляд:

$$\% = \frac{m \cdot \Phi}{G} \cdot 100, \quad 2.5$$

де m – маса осаду, г;
 Φ – гравіметричний фактор;
 G – наважка речовини, що досліджується, г.

У нашому випадку:

$$\begin{aligned} A(\text{Ba}) &= 137,40 \text{ г/моль}; M(\text{BaSO}_4) = 233,40 \text{ г/моль}, \\ \text{тоді } \Phi &= \frac{A(\text{Ba})}{M(\text{BaSO}_4)} = \frac{137,40}{233,40} = 0,5887, \end{aligned} \quad 2.6$$

де $A(\text{Ba})$ – атомна маса Барію, г/моль;
 $M(\text{BaSO}_4)$ – молярна маса барій сульфату, г/моль;
 Φ – гравіметричний фактор.

Масова частка Барію в барій хлориді визначається так:

$$\omega(\text{Ba}) = \frac{m \cdot \Phi}{G} \cdot 100 = \frac{0,4520 \cdot 0,5887}{0,4750} \cdot 100 = 56,02, \quad 2.7$$

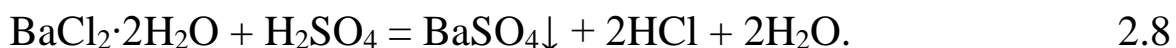
де $\omega(\text{Ba})$ – Масова частка Барію, %;
 m – маса осаду, г;
 Φ – гравіметричний фактор;
 G – наважка речовини, що досліджується, г.

що збігається з попереднім розрахунком.

2.3. Лабораторна робота № 1

Визначення вмісту барій хлорид дигідрату в технічному зразку

Суть роботи полягає в розчиненні наважки технічного зразка $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у воді, осадженні Барію у вигляді BaSO_4 та подальшому розрахунку вмісту кристалогідрату з використанням маси осаду. Реакція осадження відбувається за рівнянням:



Барій сульфат задовольняє більшості вимог щодо осадів: має одне з найменших значень ДР з усіх солей барію. Склад осаду повністю відповідає формулі і не змінюється при контакті з повітрям та при нагріванні; вагова форма збігається з осаджуваною. Як осаджувач використовують сульфатну кислоту. Визначення ускладнюється лише тим, що барій сульфат утворює дуже дрібні кристали, які можуть проходити крізь пори фільтра. Тому в ході аналізу створюють умови для утворення крупних кристалів. Перед початком експерименту ретельно миють увесь посуд, прожарюють тигель до постійної маси.

Реактиви:

- зразок технічного $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- розчин HCl , $C(\text{HCl}) = 2$ моль/дм³;
- розчин H_2SO_4 , $C(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 2$ моль/дм³;
- розчин HNO_3 , $C(\text{HNO}_3) = 2$ моль/дм³;
- розчин AgNO_3 , $C(\text{AgNO}_3) = 0,02$ моль/дм³;
- розчин BaCl_2 , $C(\frac{1}{2} \text{BaCl}_2) = 0,05$ моль/дм³;
- дистильована вода.

Посуд та пристосування:

- аналітичні терези;
- скляний бюкс;
- хімічн стакан місткістю 250 см³, 2 шт.;
- скляна паличка;
- хімічний штатив з обладнанням (муфта, кільце, фарфоровий трикутник);
- водяна баня;
- фільтри «синя стрічка»;
- лійка для фільтрування діаметром 7 см;

- промивалка;
- сушильна шафа;
- фарфоровий тигель;
- газовий пальник;
- муфельна піч;
- ексікатор.

Хід роботи

1. Розрахунок та обґрунтування необхідної наважки розглянуто раніше. Маса наважки технічного зразка кристалогідрату становить $0,5212 \pm 0,0005$ г.

2. Взяття наважки та її розчинення.

2.1. На аналітичних терезах визначити масу бюкса (m_1);

2.2. Зважити бюкс з технічним $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m_2);

2.3. Встановити точну масу наважки ($m_3 = m_2 - m_1$);

2.4. Наважку кристалогідрату кількісно перенести в хімічний стакан, змити залишки з поверхні бюкса гарячою дистильованою водою. Об'єм розчину у склянці повинен становити приблизно 150–200 cm^3 . Сюди ж додати 3 cm^3 розчину хлоридної кислоти $C(\text{HCl}) = 2$ моль/ дм^3 для запобігання утворенню колоїдних частинок BaSO_4 .

3. Осадження.

3.1. Приготувати осаджувач, для чого додати до 30–50 cm^3 гарячої дистильованої води 4 cm^3 розчину H_2SO_4 , $C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$ моль/ дм^3 .

3.2. Гарячий розчин осаджувача по краплях додавати при постійному перемішуванні склянкою паличкою до підігрітого розчину барій хлориду ($t = 70\text{--}80$ °C). Після закінчення осадження, не виймаючи скляної палички, стакан закрити фільтром і залишити для визрівання осаду до наступного заняття (мінімум – на добу).

3.3. Визначити повноту осадження катіону барію. У скляну пробірку відбирати піпеткою декілька крапель розчину над осадом та додати 1 краплю H_2SO_4 , $C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$ моль/ дм^3 . Відсутність помутніння свідчить про повноту осадження катіону барію. Поява помутніння свідчить про неповне осадження та необхідність додаткового проведення дій за пунктами 3.1. та 3.2.

4. Фільтрування та промивання осаду.

4.1. Знезолений фільтр «синя стрічка» вкласти в скляну лійку та змочити дистильованою водою для щільного прилипання до її поверхні.

4.2. Лійку з фільтром помістити в кільце штатива над стаканом для збирання фільтрату (або просто в конусну колбу). Методом декантації, не замулюючи осаду, обережно злити розчин на фільтр. Осад у стакані 3–4 рази промити гарячою промивною рідиною (дистильована вода з декількома краплями H_2SO_4 , $C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$ моль/дм³), кожний раз декантацією зливаючи розчин. Промивання проводити до негативної реакції на хлорид-іони з розчином аргентум нітрату.

4.3. Змулену суспензію зі стакана перенести на фільтр. Залишки осаду зі стінок стакана та скляної палички змити на фільтр струменем дистильованої води з промивалки.

4.4. Осад на фільтрі промити дистильованою водою до негативної проби на сульфат-іони з розчином барій хлориду.

5. Висушування та прожарювання осаду.

5.1. Для зневоднення осаду накрити лійку з осадом сухим фільтром і помістити її на 20–25 хв у сушильну шафу при температурі не вище 105 °С.

5.2. За розділом 2.2.8. фарфоровий тигель довести до постійної маси.

5.3. Вилучити фільтр з осадом з лійки, загорнути і вкласти в тигель.

5.4. Провести озоління фільтра над слабким полум'ям газового пальника до обвуглення паперу.

5.5. Прожарити тигель з осадом в муфельній печі при температурі 800–900 °С протягом 30–40 хв.

5.6. Охолодити тигель в ексикаторі та зважити (m_5).

5.7. Вдруге прожарити тигель протягом 15–20 хв, охолодити та зважити (m_6).

5.8. Порівняти маси m_5 та m_6 . Якщо $\Delta m = (m_6 - m_5)$ дорівнює $\pm 0,0002$ г, то експеримент можна вважати завершеним. Якщо Δm більша ніж $\pm 0,0002$ г, то треба повторити пункти 5.7 та 5.8, порівнюючи отриману масу з попередньою.

6. За результатами експерименту скласти таблицю на прикладі табл. 2.1.

7. Зробити висновок про проведену роботу.



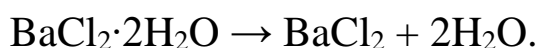
Результати визначення $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в технічному зразку

№, п/п	Вимірювання	Значення вимірювання (розрахунків)
1	Маса бюкса (m_1), г	
2	Маса бюкса з речовиною (m_2), г	
3	Наважка речовини ($m_3 = m_2 - m_1$), г	
4	Маса тигля, доведеного до постійної маси (m_4),	
5	Маса тигля з осадом після першого прожарювання (m_5), г	
6	Маса тигля з осадом після другого прожарювання (m_6), г	
7	Маса осаду BaSO_4 ($m_7 = m_6 - m_4$), г	
8	Теоретичний вміст BaCl_2 у зразку (m_8), г (див. приклад 1 у розділі 2.2.10)	
9	Абсолютна похибка визначення	
10	Відносна похибка визначення, %	

2.4. Лабораторна робота № 2

Визначення вмісту кристалізаційної води в барій хлориді дігідраті

Визначення вмісту кристалізаційної води в кристалогідратах проводять за допомогою гравіметричного аналізу методом виділення. Для проведення такого дослідження використовують довідкові дані стосовно температури, при якій певний кристалогідрат починає втрачати кристалізаційну воду. Так, для $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ цей процес починається при температурі 115 °С:



Якщо обирають температурний діапазон досліду, враховують також властивості речовини – температуру, вище якої речовина може розпадатися, або зазнавати певних перетворень. Враховуючи вищезазначене, наважку $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ висушують при температурі 115–125 °С. Кількість кристалізаційної води в $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ визначають за різницею маси взятої наважки до і після висушування.

Реактиви:

- зразок $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (марки х.ч. або ч.д.а.).

Посуд та пристосування:

- аналітичні терези;
- скляний бюкс з кришкою;
- скляна паличка;
- сушильна шафа.

Хід роботи

1. Довести скляний бюкс з кришкою до постійної маси в сушильній шафі при температурі 115–125 °С (див. розділ 2.2.8.).

2. У підготовлений бюкс помістити наважку $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ приблизно $1,00 \pm 0,05$ г, закрити кришечкою і зважити.

3. Висушування.

3.1. Нагріти сушильну шафу до температури 115–125 °С. Ретельно стежити за температурою: при температурі більшій за 125 °С барій хлорид починає розкладатися.

3.2. Помістити відкритий бюкс з наважкою в нагріту сушильну шафу, його кришку покласти на ребро поруч.

3.3. Висушування проводити 1,5–2,0 год.

3.4. Бюкс швидко накрити кришкою та охолодити в ексікаторі до кімнатної температури (приблизно 15–20 хв).

3.5. Зважити бюкс із закритою кришкою на аналітичних терезах.

3.6. Повторно висушити відкритий бюкс у сушильній шафі протягом 30 хв, охолодити і зважити за п. 3.4–3.5.

3.7. Порівняти маси бюкса з осадом за п. 3.5 та 3.6. Якщо різниця мас становить $\pm 0,0002$ г, то дослід можна вважати виконаним. Якщо ця різниця більша, то повторити процедуру висушування за п. 3.6, доки маса бюкса з наважкою не буде мати постійне значення.

4. Результати дослідів та розрахунки записати в таблицю на прикладі табл. 2.2.

5. Зробити висновок про проведену роботу.




Визначення вмісту кристалізаційної води в $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

№, п/п	Вимірювання	Значення вимірювання (розрахунків)
1	Маса бюкса (m_1), г	
2	Маса бюкса після 1-го висушування (m_2), г	
3	Постійна маса бюкса (m_3), г	
4	Маса бюкса з $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m_4), г	
5	Наважка $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($m_5 = m_4 - m_3$), г	
6	Маса бюкса з наважкою після 1-го висушування (m_6), г	
7	Маса бюкса після 2-го висушування (m_7), г	
8	Постійна маса бюкса з BaCl_2 (m_8), г	
9	Маса кристалізаційної води ($m_9 = m_8 - m_4$), г	
10	Вміст кристалізаційної води, % $\omega = \frac{m_9}{m_5} \cdot 100$	
11	Теоретичний вміст кристалізаційної води, % $\omega_{\text{теор.}} = \frac{2 \cdot M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} \cdot 100$	
12	Абсолютна похибка визначення	
13	Відносна похибка визначення, %	

2.5. Запитання до колоквиуму та задачі з гравіметричного аналізу

1. Дайте визначення кількісного аналізу.
2. Основні завдання кількісного аналізу.
3. Назвіть основні хімічні методи аналізу.
4. Дайте визначення фізичних та фізико-хімічних методів аналізу.
5. Проба, середня проба, представницькість проби.
6. Основні вимоги до середньої проби.
7. Вибір методу аналізу.
8. Похибки в кількісному аналізі: систематичні, випадкові, промахи.

9. Правильність вимірювання, збіжність і відтворюваність результатів вимірювання.
10. Абсолютна та відносна похибки аналізу, довірчий інтервал.
11. Гравіметричний аналіз. Основні методи.
12. Метод осадження. Основні етапи методу осадження.
13. Який посуд використовується в гравіметричному аналізі?
14. Терези. Зважування та взяття наважки.
15. Правила роботи з аналітичними терезами.
16. Осаджувана форма. Вимоги до осаджуваної форми.
17. Чому не можна використовувати дуже великий надлишок 127а?
18. Умови утворення осаду. Добуток розчинності.
19. Умови утворення крупнокристалічних осадів. Старіння осаду.
20. Вагова форма. Вимоги до вагової форми.
21. Фільтрування та промивання осаду. Декантація.
22. Висушування та прожарювання осаду.
23. Дайте визначення гравіметричного фактора.
-  24. Яку наважку алюмокалієвих квасців ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$) необхідно взяти для отримання 0,1 г алюміній оксиду?
25. При відповідній обробці наважки чавуну, який містить 0,1% Сульфуру, утворилося 0,1 г барій сульфату. Визначити масу наважки чавуну.
26. Встановити, чи випаде осад аргентум хлориду, якщо до 10 см^3 розчину натрій хлориду $C(\text{NaCl}) = 0,01 \text{ моль/дм}^3$ додати 10 см^3 розчину аргентум нітрату $C(\text{AgNO}_3) = 0,01 \text{ моль/дм}^3$?
27. Визначити об'єм щавлевої кислоти $C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,5 \text{ моль/дм}^3$, необхідний для осадження кальцію з 0,3269 г кальцій нітрату гексагідрату ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).
28. В чистому кальцій броміді міститься 67,03% Бром. Розрахуйте абсолютну та відносну похибки визначення.
29. Яку наважку ферум (II) сульфату гептагідрату ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) треба взяти для визначення в ньому Феруму у вигляді ферум (III) оксиду (норма осаду $\approx 0,2 \text{ г}$)?
- 30–33. Скільки грамів аргентум сульфату можна отримати з 0,425г речовини, що досліджується?

№ задачі	30	31	32	33
Речовина	K_2SO_4	AgNO_3	$\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$	$\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$

34–36. Який об'єм розчину осадника необхідно взяти для осадження іона з відповідної наважки речовини, що досліджується?

№ задачі	34	35	36
Розчин осадника	BaCl_2 , $C(\frac{1}{2}\text{BaCl}_2) =$ 1 моль/дм ³	HCl , $C(\text{HCl}) =$ 0,1 моль/дм ³	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, $C(\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) =$ 0,5 моль/дм ³
Іон, що осаджується	SO_4^{2-}	Ag^+	Ca^{2+}
Наважка речовини	CuSO_4 , 2 г	AgNO_3 , 0,6 г	CaCO_3 , 0,7 г

3. Титриметричний метод аналізу.

3.1. Загальні положення

□ **Основні наукові поняття розділу та ключові слова:** титрант, стрибок титрування, первинний стандарт (стандартний розчин), вторинний стандарт (стандартизований розчин), аліквота, фіксанал, титрування, недотитрований розчин, перетитрований розчин, закон еквівалентів, еквівалентна концентрація (нормальність), молярна концентрація (молярність), титр, точка еквівалентності, індикатор у титриметричних визначеннях, мірна колба, градуйована піпетка, піпетка Мора, бюретка, крива титрування, стрибок титрування, показник титрування, індикатор методу нейтралізації, слабкі індикатори, індикатори проміжної сили, сильні індикатори, інтервал переходу забарвлення індикатора, розчин-свідок, власна індикація, паралельні вимірювання, аргентометрія, тіоціанатометрія, меркуриметрія, комплексометричне титрування (комплексометрія), комплекси, металохромні індикатори, постійна твердість води, тимчасова твердість води, загальна твердість води, метод перманганатометрії, метод хроматометрії, метод броматометрії, метод йодометрії, редокс-індикатори.

□ В основі титриметричного аналізу є закон еквівалентів. Перевагами титриметричного аналізу над гравіметричним є більша швидкість у проведенні досліду та можливість використання більш простого обладнання. Відносна похибка титриметричного аналізу становить $\pm 0,2 \%$.

3.2. Титрант

У титриметричному аналізі обов'язково використовують два розчини: розчин речовини, що аналізується, та розчин титранту. **Титрант** – це розчин, концентрація якого точно відома. Цей розчин ще називають титрованим, або стандартним.

★ *Вимоги до титранту:*

1. Концентрація розчину титранту повинна залишатися незмінною протягом тривалого часу (протягом декількох тижнів або місяців).

2. Титрант повинен швидко реагувати з речовиною, що визначається.

3. Титрант повинен взаємодіяти з досліджуваним компонентом повно та стехіометрично.

4. Повинен існувати метод фіксації точки еквівалентності.

Розрізняють титранти з приготованими та встановленими концентраціями. Розчин з приготованою концентрацією (**первинний стандарт**, або **стандартний розчин**) одержують шляхом розчинення точної наважки стандартної речовини в мірній колбі шляхом додавання точного об'єму води. Прикладом речовин, що використовуються як первинні стандарти є натрій тетраборат декагідрат (технічна назва – бура) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, натрій карбонат (технічна назва – сода) Na_2CO_3 , дікарбонова (щавлева кислота) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, янтарна кислота $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$, та ін. Розчини такого типу можна готувати з фіксаналів. **Фіксанал** – промислово виготовлені скляні ампули, що містять точну наважку речовини в сухому стані (наприклад, Na_2CO_3 , етилендіамінтетраоцтова кислота (ЕДТА)), або точно вимірний об'єм розчину (наприклад, H_2SO_4 , HCl , NaOH , KOH). При перенесенні вмісту фіксаналу в колбу зазначеного в інструкції об'єму отримують розчин необхідної концентрації.

★ *Вимоги до речовин, що можуть бути використані для приготування первинних стандартів:*

1. Речовини повинні мати високий ступінь чистоти, тобто фактично не містити домішок. Це вдовольняється маркуванням реактивів: **х.ч.** – хімічно чисті і **ч.д.а** – чисті для аналізу.

2. Не змінювати свого складу при зберіганні у твердому стані та розчині.

3. Склад речовини повинен повністю відповідати хімічній формулі.

4. Бути легкодоступними.

5. Мати достатньо велику еквівалентну масу, що зменшує похибку при зважуванні.

Титранти з установленими концентраціями (*вторинні стандарти* або *стандартизовані розчини*) готують з розрахованої наважки речовини, яка не відповідає вимогам, що ставляться до первинних стандартів (наприклад, луги, калій перманганат (KMnO_4)). Концентрація такого розчину приблизна і не збігається з розрахованою. Точну концентрацію встановлюють за титруванням з первинним стандартом (тобто проводять стандартизацію розчину).

★*Порядок приготування розчинів вторинних стандартів:*

1. Наважку речовини зважують на технохімічних терезах.
2. Розчиняють її шляхом додавання дистильованої води до певного об'єму.
3. Встановлюють точну концентрацію.

Розчин, що аналізується, називають *досліджуваним розчином*. Об'єм такого розчину, що використовують для титрування, називають *аліквотою*.

3.3. Вимоги для проведення процесу титрування

Титрування – процес повільного додавання титранту до аліквоти до точки еквівалентності. Якщо титранту додано менше необхідної еквівалентної кількості, то такий розчин називають *недотитрованим*, а якщо титранту додано більше еквівалентної кількості, то такий розчин називають *перетитрованим*. *Точка еквівалентності* – момент титрування (кінець титрування), коли кількість доданого титранту еквівалентна кількості речовини, що є в аліквоті, тобто речовина, що міститься в аліквоті, повністю вступила в хімічну реакцію з титрантом.

Точка еквівалентності в більшості випадків фіксується за допомогою індикаторів. *Індикатор у титриметричних визначеннях* – речовина, що дозволяє фіксувати кінцеву точку титрування. Принцип індикації та природа речовин, що можуть бути використані як індикатор, залежить від типу титриметричного аналізу. Іноді в ролі індикаторів виступають продукти реакції, які мають забарвлення, що суттєво відрізняється від забарвлення речовин, що реагують (*власна індикація*). Таку індикацію дуже часто використовують в окисно-відновному титруванні. Для фіксації точки еквівалентності використовують також і зміну інших фізичних

властивостей сполук, наприклад, електродний потенціал, електропровідність, оптичну густину розчину (фізико-хімічна індикація).

★ У титриметричному аналізі використовують лише ті реакції, що відповідають таким вимогам:

1. Реакція повинна протікати кількісно, тобто бути необерненою (відбуватися лише в прямому напрямку) .
2. Реакція повинна відбуватися з великою швидкістю.
3. Не мати конкурентних побічних реакцій.
4. Повинен існувати спосіб фіксації кінцевої точки титрування.

Розрізняють три види проведення титрування:

1. Пряме титрування – якщо титрант безпосередньо додається до аліквоти. Пряме титрування проводять у разі відповідності вище зазначеним вимогам реакції взаємодії між титрантом та речовиною, що досліджується.

2. Титрування із заміщенням.
3. Метод оберненого титрування.

Титрування із заміщенням та обернене титрування використовують, якщо:

- 1) речовина, що досліджується безпосередньо не взаємодіє з титрантом;
- 2) реакція відбувається дуже повільно;
- 3) немає відповідного індикатора.

Прикладом титрування із заміщенням є визначення вмісту Феруму у руді (наприклад, гематиті Fe_2O_3 , магнетиті Fe_3O_4 , лімоніті $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Визначення складається з трьох етапів: 1) розчинення руди; 2) відновлення Fe^{3+} до Fe^{2+} , яке проводять за допомогою станум хлориду:



3) виділення надлишку відновника SnCl_2 з розчину додаванням меркурій (II) хлориду (HgCl_2); 4) визначення кількості утворених іонів Fe^{2+} методом окисно-відновного титрування з калій перманганатом та перерахування на вміст Феруму у руді.

Прикладом оберненого титрування є комплексометричне визначення катіонів деяких металів (наприклад, Mn^{2+} , Co^{2+}). Принцип цього титрування полягає в додаванні до аліквоти точно виміряного об'єму стандартного розчину ЕДТА. Надлишок ЕДТА, що не

прореагував з катіоном металу, відтитровують стандартним розчином магній сульфату з подальшим перерахунком на вміст металу, що досліджується.

За типом хімічної реакції між титрантом та речовиною, що досліджується, розрізняють такі типи титриметричного аналізу:

1. Кислотно-основне титрування.
2. Осаджувальне титрування.
3. Окисно-відновне титрування.
4. Комплексонометричне титрування.

3.4. Основні способи вираження концентрації розчину в титриметричному аналізі

Основними способами вираження складу розчинів у титриметричному аналізі є титр, молярна та еквівалентна концентрації.

Титр – показує масу речовини в грамах, що міститься в 1 см³ розчину і вимірюється в г/см³, позначається T :

$$T = \frac{m}{V}, \quad 3.1$$

де T – титр розчину, г/см³;

m – маса речовини, г;

V – об'єм розчину, см³.

Молярна концентрація (молярність) – показує кількість речовини, що міститься в 1 дм³ розчину і вимірюється в моль/дм³, позначається C_M :

$$C_M = \frac{\nu}{V} = \frac{m}{M \cdot V}, \quad 3.2$$

де C_M – молярна концентрація, моль/дм³;

ν – кількість речовини, моль;

m – маса речовини, г;

M – молярна маса речовини, г/моль;

V – об'єм розчину, дм³.

Еквівалентна концентрація (нормальність) – показує кількість еквіваленту речовини, що міститься в 1 дм³ розчину і вимірюється в

моль/дм³, позначається C , в дужках позначають частинку до якої відноситься концентрація.

$$C = \frac{\nu}{V} = \frac{m}{E \cdot V}, \quad 3.3$$

де C – еквівалентна концентрація, моль/дм³;
 ν – кількість речовини, моль;
 m – маса речовини, г;
 E – еквівалентна маса речовини,
 що досліджується, г/моль;
 V – об'єм розчину, дм³.

Існує зв'язок між усіма типами концентрацій, наприклад, між титром та еквівалентною концентрацією:

$$C = \frac{T \cdot 1000}{E}, \quad 3.4$$

де C – еквівалентна концентрація, моль/дм³;
 T – титр розчину, г/см³;
 E – еквівалентна маса речовини,
 що досліджується, г/моль.



Рис. 5. Бюретка

Як уже зазначалося, в основі розрахунків у титриметричному аналізі є **закон еквівалентів**: речовини взаємодіють між собою в кількості, пропорційній їх еквівалентам:

$$\nu_1 = \nu_2 \quad 3.5$$

Тому для розрахунків еквівалентної концентрації розчину, що досліджується використовується співвідношення:

$$V_1 \cdot C_1 = V_2 \cdot C_2 \rightarrow C_1 = \frac{V_2 \cdot C_2}{V_1}, \quad 3.6$$

де C_1 – еквівалентна концентрація розчину речовини,
 що досліджується, моль/дм³;
 V_1 – об'єм аліквоти, дм³;
 C_2 – еквівалентна концентрація розчину титранту, моль/дм³;
 V_2 – об'єм розчину титранту, що пішов на титрування, дм³.

3.5. Вимірювання об'ємів

Одиницею виміру об'єму в системі СІ є м³. Найбільш розповсюдженою є позасистемна одиниця виміру об'єму – літр, що дорівнює 1 дм³ (1 л = 1000 мл = 1 дм³). На практиці в титриметричному аналізі об'єм розчинів вимірюють у мілілітрах.

У титриметрії для точного виміру об'єму використовують бюретки, піпетки, мірні колби. Мірними циліндрами вимірюють об'єми з меншою точністю. Їх використовують для відмірювання об'ємів буферних розчинів, розчинів лугів і кислот, що використовуються в титриметрії для утворення необхідного середовища.

Бюретка – скляна градуйована по всій довжині на десяти частини мілілітра трубка, що перекривається знизу скляним краном або гумовим перехідником зі скляним наконечником та пружним металевим затискувачем. Бюретку використовують для виміру об'єму розчину титранту. Найбільш розповсюджені бюретки на 25 та 50 см³ (рис. 5).

★ **Правила користування бюреткою:**

1. Перед дослідом бюретку треба ретельно промити дистильованою водою та ополоснути розчином титранту.

2. Бюретку треба закріпити в штативі чітко вертикально так, щоб її кінчик на $\frac{1}{2}$ був занурений в колбу для титрування.

3. Бюретку заповнити розчином титранту, використовуючи лійку. Вивести пухирці повітря із кінчика бюретки. Попередньо знявши лійку з бюретки довести розчин титранту до нульової позначки.

4. Рідину із бюретки виливати повільно, невеликими порціями, а перед точкою еквівалентності – по краплях, безперервно перемішуючи.

5. При встановленні рівня рідини в бюретці око спостерігача повинне перебувати чітко на рівні



Рис. 6. Піпетка Мора

меніска. Для незабарвленого титранту рівень рідини в бюретці встановлюється по нижньому меніску, для забарвленого титранту – по верхньому меніску.

Піпетка на виливання (піпетка Мора) – це скляна трубка з розширенням посередині, нижній кінець якої витягнуто в капіляр. На верхній частині витравлено кільцеву мітку. Набрана до кільцевої позначки рідина займає об'єм, вказаний на піпетці при температурі 20 °С. Найбільш розповсюджені піпетки на 5, 10, 15, 20, 25,

50 см³. Такі піпетки використовують для відбору аліквоти (рис. 6). Існують також **градуйовані піпетки**, що мають вигляд вузької трубки зі шкалою. Ці піпетки дозволяють вимірювати різні об'єми рідини. У титриметрії такі піпетки використовують лише на допоміжних операціях. Найбільш розповсюджені градуйовані піпетки на 2, 5, 10 см³.

★**Правила користування піпеткою:**

1. Перед дослідом піпетку ретельно промити дистильованою водою та ополоснути розчином, що досліджується.

2. За допомогою груші крізь верхній отвір піпетки затягнути в неї частину розчину трохи вище позначки.

3. Закрити верхній отвір вказівним пальцем правої руки і вийняти її з посудини з розчином. Залишкові краплі на піпетці зняти смужкою фільтрувального папірця. Піпетку тримати строго вертикально, послаблюючи натиск пальця, випустити надлишок розчину до позначки.

4. Притуливши носик піпетки до стінок склянки, повільно перенести вміст піпетки в колбу для титрування, не видуваючи залишок рідини з носика.

Мірна колба – плоскодонна колба з довгою вузькою горловиною, на яку нанесена кільцева помітка. Об'єм рідини, що налита в колбі по мітку, відповідає об'єму, зазначеному на клеймі колби при 20 °С. Найбільш поширеними вважаються колби на 50, 100, 200, 500, 1000 см³ (рис. 7).

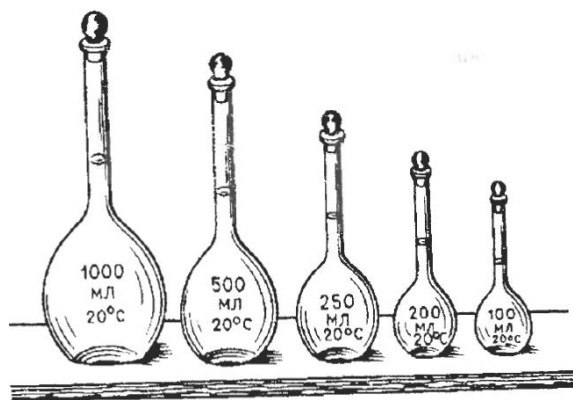


Рис. 7. Мірні колби

3.6. Метод кислотно-основного титрування.

□ В основі кислотно-основного титрування є реакція нейтралізації:



Цей метод використовують для визначення концентрації лугів, кислот, вмісту гідролітично-кислих та лужних солей (Na_2CO_3 , NH_4Cl) і органічних сполук з кислими або основними властивостями. Як титранти використовують кислоту і луг відповідно.

Реакція нейтралізації у більшості випадків не супроводжується ніякими зовнішніми змінами, тому кінцеву точку титрування фіксують за допомогою індикаторів. **Індикатори методу нейтралізації** – це слабкі органічні кислоти або основи, здатні дисоціювати на іони. Наприклад:



Колір молекулярної та іонної форм різний і залежить від рН середовища. Індикатор обирають для кожного титрування окремо на основі інформації про інтервал рН-переходу його забарвлення (**інтервал переходу забарвлення індикатору**) та рН у точці еквівалентності. Інтервал переходу індикатору залежить від константи дисоціації:

$$K_{\text{HInd}} = \frac{[\text{Ind}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HInd}]}, \quad 3.9$$

де K_{HInd} – константа дисоціації індикатору;

$[\text{HInd}]$ – рівноважна концентрації молекулярної форми індикатору, моль/дм³;

$[\text{Ind}^-]$ – рівноважна концентрації іонної форми індикатору, моль/дм³;

$[\text{H}^+]$ – рівноважна концентрація гідроген-іонів, моль/дм³.

Людське око помічає зміну забарвлення розчину лише в тому разі, якщо не менше 10 % загальної кількості індикатору переходить з однієї забарвленої форми в іншу. Звідси, зміна забарвлення помітна, якщо:

$$[\text{HInd}] = 10 \cdot [\text{Ind}^-], \text{ чи } [\text{Ind}^-] = 10 \cdot [\text{HInd}],$$

Тоді:

$$[H^+] = \frac{K_{HInd} \cdot [HInd]}{[Ind^-]},$$

$$\lg[H^+] = \lg \frac{K_{HInd} \cdot 10 \cdot [HInd]}{[Ind^-]},$$

$$\lg[H^+] = \lg \frac{K_{HInd} \cdot [HInd]}{10 \cdot [HInd]},$$

$$pK_{HInd} = -\lg K_{HInd},$$

$$pH = -\lg[H^+],$$

$$pH = pK_{HInd} \pm 1 \quad 3.10$$

Зміна кольору відбувається дуже швидко – вже при додаванні однієї краплі індикатора. Найбільш придатним є індикатор, форми якого кардинально відрізняються за забарвленням.

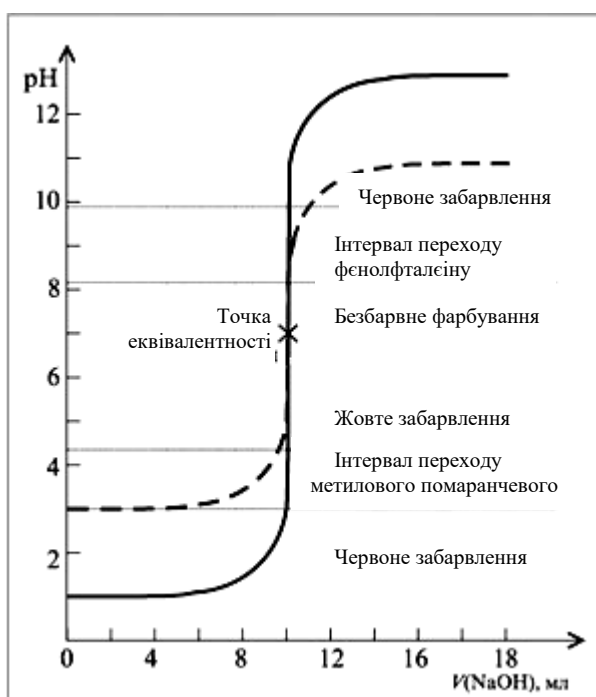


Рис. 8. Крива титрування розчину HCl розчином NaOH

якого кардинально відрізняються за забарвленням.

Наприклад, фенолфталеїн у кислому середовищі безбарвний, а в лужному має яскраво рожеве забарвлення. Залежно від значення константи дисоціації кислотно-основні індикатори поділяються на сильні, слабкі та індикатори проміжної сили. **Сильні індикатори** характеризуються значенням $K_{HInd} > 10^{-7}$ і змінюють своє забарвлення в кислому середовищі при $pH < 7$. Наприклад,

індикатор метиловий помаранчевий, забарвлення якого змінюється в межах pH 3,1–4,4.

Індикатори проміжної сили змінюють забарвлення при $pH \approx 7$. Наприклад, лакмус, який змінює своє забарвлення в межах pH 6,8–7,2.

Слабкі індикатори змінюють забарвлення в слаболужному середовищі при $pH > 7$. Типовим представником цієї групи індикаторів є фенолфталеїн, забарвлення якого змінюється в межах pH 8,2–10,0.

Значення pH , до якого титрують розчинин з певним індикатором, називають **показником титрування** цього індикатору і позначають як pT .

Індикаторна похибка титрування пов'язана з різницею між кінцевою точкою титрування і точкою еквівалентності. Ця похибка тим менша, чим менша різниця між значенням рН у точці еквівалентності і значенням рТ. Іноді для кращого визначення кінцевої точки титрування використовують розчин-свідок. **Розчин-свідок** – розчин води з декількома краплями титранту й індикатору.

Вибір потрібного індикатору здійснюється за аналізом **кривих титрування**, що являють собою графік залежності рН розчину, що досліджується, від об'єму доданого титранту. Область на графіку стрибкоподібної зміни рН розчину називають **стрибком титрування** (рис. 8). Стрибок титрування відповідає точці еквівалентності. Для титрування придатні індикатори, інтервал переходу яких лежить у межах стрибка титрування. При виборі індикатору враховують властивості продуктів реакції.

Випадки кислотно-основного титрування:

1. Титрування сильної кислоти сильною основою. Наприклад,



Унаслідок утворення солі (у цьому разі NaCl), яка не гідролізується, точка еквівалентності перебуває в нейтральному середовищі. Для проведення такого типу титрування можна використовувати індикатори проміжної сили. Використання сильних та слабких індикаторів, інтервал переходу яких лежить у межах рН 4–10, також не призведе до значних похибок при титруванні.

2. Титрування слабкої кислоти сильною основою. Наприклад,



У результаті утворюється сіль сильної основи та слабкої кислоти, що при гідролізі дає слаболужне середовище, тому точка еквівалентності лежить при рН>7. У ролі індикатору для проведення такого титрування використовують слабкі індикатори, наприклад, фенолфталеїн.

3. Титрування слабкої основи сильною кислотою. Наприклад,



У цьому разі утворюється сіль слабкої основи та сильної кислоти, що при гідролізі дає слабокисле середовище, тому точка еквівалентності лежить при рН<7. Індикатор для такого типу

титрування обирають серед сильних індикаторів, наприклад, метиловий помаранчевий.

4. Титрування слабкої основи слабкою кислотою не використовують у методі кислотно-основного титрування через відсутність можливості фіксувати кінцеву точку титрування, оскільки не відбувається чіткої зміни забарвлення індикатору.

★ Для проведення кислотно-основного титрування та отримання відтворювальних результатів достатньо високої точності необхідно:

1. Приготувати і стандартизувати розчини титранту.
2. Теоретично визначити значення рН у точці еквівалентності і підібрати індикатор.
3. Провести мінімум три паралельних титрування.
4. Розрахувати середнє значення об'єму титранту, що пішов на титрування.
5. Провести розрахунок вмісту компонента, що досліджується.

3.6.1. Лабораторна робота № 3

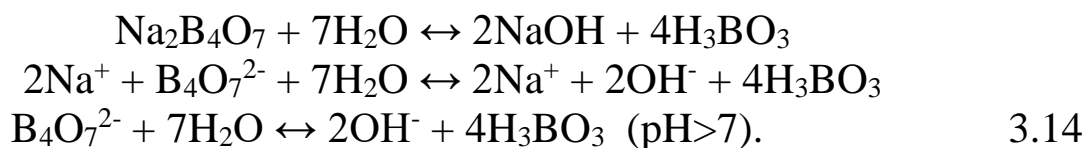
Приготування стандартизованого розчину хлоридної кислоти

Хлоридна кислота (технічна назва – соляна кислота) HCl не відповідає вимогам до первинних стандартів. Тому робочий розчин HCl, який використовується як титрант, готують за правилами приготування вторинних стандартів.

Ця експериментальна робота складається з трьох частин:

1. Приготування первинного стандарту, в ролі якого можуть виступати розчини натрій тетраборату або натрій карбонату.
2. Приготування певного об'єму розчину HCl приблизної концентрації 0,1 моль/дм³.
3. Стандартизація розчину HCl за розчином первинного стандарту шляхом титрування.

Найбільш зручною речовиною для стандартизації розчину HCl вважається Na₂B₄O₇. Розчин бури має лужне середовище завдяки гідролізу, що відбувається під час розчинення її у воді:



Слабка кислота H₃BO₃ фактично не впливає на лужне середовище розчину. Під час титрування відбувається реакція:



Продукти реакції, що накопичуються в розчині, зумовлюють в кінцевій точці титрування слабо кислу реакцію середовища. Придатними для цього титрування є сильні індикатори, наприклад, метиловий помаранчевий (рН = 3,1–4,4) та метиловий червоний (рН = 4,4–6,2).

**Приготування 100 см³ стандартного розчину Na₂B₄O₇,
C($\frac{1}{2}$ Na₂B₄O₇) = 0,1 моль/дм³**

У кожному випадку при приготуванні первинних стандартів необхідно провести розрахунок наважки стандартної речовини, враховуючи об'єм розчину, що готується. Розчини первинних стандартів готують в мірних колбах, тому об'єм розчину дорівнює об'єму колби. Розрахунок наважки проводять за формулою, яка визначає еквівалентну концентрацію:

$$C = \frac{m}{E \cdot V}, \text{ звідки}$$

$$m = C \cdot E \cdot V;$$

$$E(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{2} = \frac{381,4}{2} = 190,7, \quad 3.16$$

де C – еквівалентна концентрація, моль/дм³;

m – маса речовини, г;

V – об'єм розчину, дм³;

E – еквівалентна маса речовини, що досліджується, г/моль;

$E(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ – еквівалентна маса бури, г/моль;

$M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ – молярна маса бури, г/моль.

Тобто для приготування 100 см³ розчину бури з концентрацією $C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,1$ моль/дм³ необхідна наважка $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$:

$$m = 0,1 \cdot 190,7 \cdot 0,1 = 1,907 \text{ г}. \quad 3.17$$

Взяти точно розраховану наважку дуже складно, тому прийнято визначати діапазон мас, у межах якого повинна знаходитись маса наважки. Цей діапазон становить $\pm 0,05$ г. У нашому випадку цей діапазон коливається від 1,85 до 1,95 г. Знаючи точну масу наважки можна розрахувати точну концентрацію титранту.

Реактиви:

- сухий реактив $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (кваліфікації х.ч. або ч.д.а.);
- вода дистильована.

Посуд та пристосування:

- лійка діаметром 35–55 мм;
- мірна колба місткістю 100 см^3 ;
- скляний бюкс;
- промивалка з дистильованою водою;
- аналітичні терези;
- електрична пічка.

☐ *Методика приготування стандартного розчину $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$:*

1. Зважити порожній бюкс на аналітичних терезах.
2. Зважити наважку бури в межах 1,85–1,95 г. Записати масу наважки з точністю до четвертого знау.
3. Взятую наважку бури кількісно перенести у мірну колбу місткістю 100 см^3 за допомогою сухої лійки.
4. Не виймаючи воронки, струмом гарячої дистильованої води необхідно змити з бюксу та лійки всі крупинки солі (в холодній воді бура не розчиняється).
5. Довести рівень води у мірній колбі гарячою дистильованою водою до $\frac{2}{3}$ її об'єму та зняти лійку.
6. Повністю розчинити наважку, перемішуючи вміст колби коловими рухами.
7. Дати колбі з розчином охолонути до кімнатної температури.
8. За допомогою дистильованої води кімнатної температури довести рівень рідини в мірній колбі до кільцевої мітки, закрити пробкою і ретельно перемішати.
9. Використовуючи масу наважки, розрахувати точну концентрацію розчину. Дані внести в табл. 3.1.:

Таблиця 3.1



Приготування розчину $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Маса бюкса, г (m_1)	Маса бюкса з бурою, г (m_2)	Наважка $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, г ($m_3 = m_2 - m_1$)	Об'єм колби, см^3	C, моль/дм ³	T, г/см ³

Приготування 500 см³ розчину хлоридної кислоти з приблизною концентрацією $C(\text{HCl}) = 0,1$ моль/дм³

Розчини HCl необхідної концентрації зазвичай готують з концентрованої хлоридної кислоти з масовою часткою приблизно 36% та густиною приблизно 1,179 г/см³ (початковий розчин). Перед початком приготування встановлюють точну концентрацію початкового розчину, вимірюючи його густину за допомогою ареометра, та за даними додатка 4 (відповідність густини розчину певній концентрації) знаходять масову частку кислоти.

Розраховуємо наважку чистої речовини HCl, враховуючи, що $E(\text{HCl}) = 36,5$ г/моль:

$$m(\text{HCl}) = 0,1 \cdot 36,5 \cdot 0,5 = 1,825 \text{ г.} \quad 3.18$$

Знаходимо, у якій масі концентрованої кислоти міститься необхідна маса чистого HCl, наприклад:

$$\begin{aligned} 36 \text{ г HCl міститься в } 100 \text{ г кислоти,} \\ 1,825 \text{ г HCl міститься в } x \text{ г кислоти,} \\ x = \frac{1,825 \cdot 100}{36} = 5,06 \text{ г.} \end{aligned}$$

Більш зручно вимірювати об'єм розчину, ніж його масу, тому, враховуючи густину, знаходять відповідний об'єм концентрованої кислоти:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{5,06}{1,179} = 4,29, \quad 3.19$$

де V – об'єм розчину, см³;

m – маса розчину, г;

ρ – густина розчину, г/см³.

Реактиви:

- концентрований розчин HCl ($\omega = 36\%$, $\rho = 1,179$ г/см³);
- вода дистильована;

Посуд та пристосування:

- лійка діаметром 35–55 мм;
- мірна колба місткістю 500 см³;
- мірний циліндр місткістю 10 см³;
- промивалка з дистильованою водою.

Методика приготування розчину HCl:

1. Мірним циліндром виміряти розрахований об'єм концентрованої розчину хлоридної кислоти (приблизно 5 см³) і перенести його в колбу місткістю 500 см³.

2. Додати дистильованої води до кільцевої мітки, закрити пробкою та ретельно перемішати.

3. Готовий розчин перелити у суху та підписану склянку для зберігання.

Стандартизація робочого розчину хлоридної кислоти за розчином натрій тетраборату

Реактиви:

- розчин натрій тетраборату (бури)
- з точно відомою концентрацією;
- розчин HCl приблизної концентрації $C(\text{HCl}) \approx 0,1$ моль/дм³;
- індикатор метиловий помаранчевий.

Посуд та пристосування:

- 2–3 конічні колби для титрування на 250–300 см³;
- бюретка на 25 см³;
- піпетка Мора на 20 см³;
- лійка діаметром 35–55 мм;
- смужки фільтрувального паперу.

Хід роботи

1. Весь лабораторний посуд перед початком роботи ретельно промити водопровідною водою, потім дистильованою. Після чого бюретку слід ополоснути розчином HCl, а піпетку – розчином Na₂B₄O₇.

2. Заповнити бюретку розчином хлоридної кислоти.

3. За допомогою піпетки Мора відібрати аліквоти Na₂B₄O₇ в колби для титрування (розмір аліквоти 20 см³).

4. До аліквоти додати пару крапель індикатору, розчин при цьому набуває жовтого забарвлення.

5. Провести три паралельні титрування до переходу забарвлення індикатору з жовтого в блідо-рожевий. Для цього помістити колбу з аліквотою під кінчик бюретки (можна підкласти лист білого папірця)

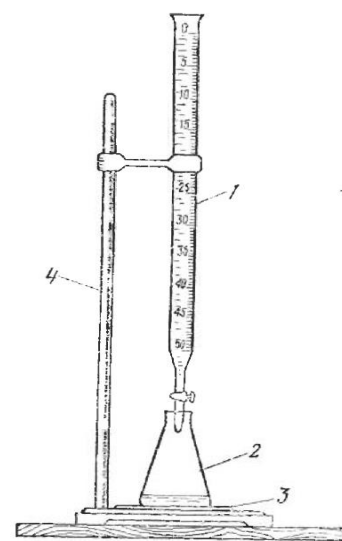


Рис. 9. Пристрій для титрування

- 1 - бюретка з розчином титранту;
- 2 - конічна колба з розчином, що аналізується;
- 3 - аркуш білого паперу;
- 4 - штатив.

та повільно, по краплях, додавати розчин HCl, весь час перемішуючи його в колбі. Пристрій для титрування наведено на рис. 9.

6. Записати в лабораторний журнал об'єм титранту, що витрачено на титрування у вигляді табл. 3.2.

★ Слід пам'ятати, що будь-яке титрування необхідно проводити декілька разів (зазвичай тричі) до одержання постійних результатів. Такі вимірювання називають *паралельними*. Результати паралельних вимірювань повинні відрізнятися один від одного не більше ніж на

0,1 см³. Це зумовлено точністю відліку об'єму рідини в бюретці при ціні поділки 0,1 см³. Наприклад, якщо при трьох паралельних титруваннях одержано результати: 9,5; 9,7 та 9,8 см³, то перший результат відкидається, як такий, що розходиться з даними інших визначень більш ніж на 0,1 см³. Інші два результати використовують для розрахунку значення середнього об'єму титранту, який пішов на титрування.

Таблиця 3.2



Стандартизація розчину HCl за розчином Na₂B₄O₇

№, п/п	V(Na ₂ B ₄ O ₇), см ³	C(1/2 Na ₂ B ₄ O ₇), моль/дм ³ ;	V(HCl) см ³	\bar{V} (HCl) см ³	C(HCl), моль/дм ³	T(HCl), г/см ³
1						
2						
3						

7. Розрахувати значення еквівалентної концентрації розчину хлоридної кислоти і її титр. Результати розрахунків записати в табл. 3.2, урахувавши четвертий знак після коми:

$$C(HCl) = \frac{V(Na_2B_4O_7) \cdot C(1/2 Na_2B_4O_7)}{\bar{V}(HCl)};$$

$$T(HCl) = \frac{C(HCl) \cdot E(HCl)}{1000}, \quad 3.20$$

де $V(Na_2B_4O_7)$ – об'єм аліквоти бури, см³;

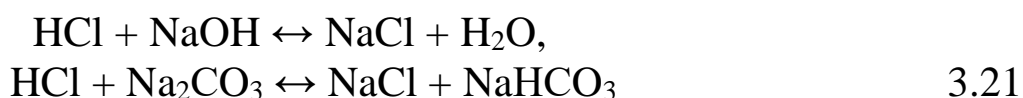
$\bar{V}(HCl)$ – середнє значення об'єму хлоридної кислоти, що пішло на титрування, см³;

$E(HCl)$ – еквівалентна маса хлоридної кислоти, г/моль.

3.6.2. Лабораторна робота № 4

Встановлення еквівалентної концентрації розчину натрій гідроксиду за стандартизованим розчином хлоридної кислоти

NaOH є титрантом, що широко застосовується в кількісному аналізі, але він інтенсивно поглинає з повітря карбон (IV) оксид з утворенням Na_2CO_3 і тому є вторинним стандартом. Встановлення точної концентрації проводять з використанням двох індикаторів – фенолфталеїну та метилового помаранчевого. За першою стадією відтитровується увесь NaOH та половина Na_2CO_3 :



Об'єм HCl витрачений на цю стадію (перехід забарвлення фенолфталеїну з малиново-рожевого в безбарвний) позначають як V_1 . За другою стадією дотитровується NaHCO_3 (метилловий помаранчевий змінює своє забарвлення з жовтого в блідо рожевий):



Об'єм HCl витрачений на увесь процес позначають як V_2 . Об'єм HCl витрачений на взаємодію з Na_2CO_3 позначають як V_3 , а витрачений на NaOH як V_4 і розраховують за формулами:

$$\begin{aligned} V_3 &= 2(V_2 - V_1) \\ V_4 &= V_2 - 2(V_2 - V_1) \end{aligned} \quad 3.23$$

Реактиви:

- стандартизований розчин HCl;
- розчин натрій гідроксиду приблизної концентрації ($C(\text{NaOH}) \approx 0,1$ моль/дм³);
- індикатор метилловий помаранчевий.

Посуд та пристосування:

- 2–3 конічні колби для титрування місткістю 250–300 см³;
- бюретка на 25 см³;
- піпетка Мора на 10 см³;
- лійка діаметром 35–55 мм;
- смужки фільтрувального паперу.

Хід роботи

1. Весь лабораторний посуд перед початком роботи ретельно промити водопровідною, потім дистильованою водою. Після чого слід ополоснути бюретку розчином HCl, а піпетку Мора – розчином NaOH.

2. Заповнити бюретку розчином HCl.

3. За допомогою піпетки Мора відібрати аліквоту NaOH в колбу для титрування (розмір аліквоти 10 см³).

4. До аліквоти додати 1–2 краплі індикатору фенолфталеїн.

5. Провести титрування до переходу забарвлення індикатору з малиново-рожевого в безбарвний.

6. Записати в лабораторний журнал об'єм титранту, що витрачено на титрування (V_1) у вигляді табл. 3.3.

7. До суміші додати 1–2 краплі індикатору метилового помаранчевого.

8. Провести титрування до переходу забарвлення індикатору з жовтого в блідо-рожевий.

9. Записати в лабораторний журнал об'єм титранту, що витрачено на титрування (V_2) у вигляді табл. 3.3.

Таблиця 3.3



Встановлення концентрації NaOH за розчином HCl

№, п/п	V(NaOH) см ³	C(HCl), моль/дм ³	V ₁ (HCl) см ³	V ₂ (HCl), см ³	C(Na ₂ CO ₃), моль/дм ³	C(NaOH), моль/дм ³
1						
2						

10. Розрахувати значення еквівалентної концентрації NaOH та Na₂CO₃. Результати розрахунків записати в табл. 3.3, враховуючи четвертий знак після коми:

$$C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot 2(V_2 - V_1)}{V(\text{NaOH})};$$
$$C(\text{NaOH}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot [V_2 - 2(V_2 - V_1)]}{V(\text{NaOH})}, \quad 3.24$$

де $C(\text{NaOH})$ – еквівалентна концентрація розчину натрій гідроксиду, моль/дм³;

$C(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ – еквівалентна концентрація розчину натрій карбонату, моль/дм³;

$C(\text{HCl})$ – еквівалентна концентрація хлоридної кислоти, моль/дм³;

$V(\text{NaOH})$ – об'єм аліквоти розчину натрій гідроксиду, см³;

$V_1(\text{HCl})$ – об'єм хлоридної кислоти, що пішло на титрування з фенолфталеїном, см³;

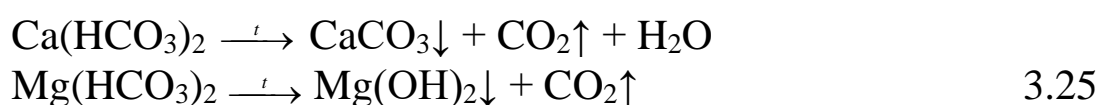
$V_2(\text{HCl})$ – об'єм хлоридної кислоти, що пішло на титрування з метиловим помаранчевим, см³;

3.6.3. Лабораторна робота № 5

Визначення тимчасової твердості води

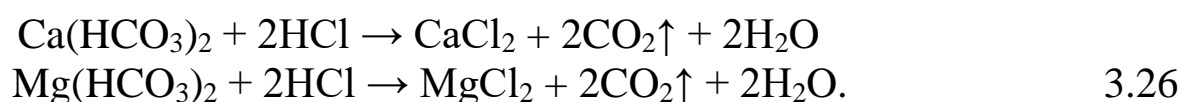
Твердість води зумовлюється присутністю у воді розчинних солей кальцію та магнію і вимірюється в мілімоль еквівалентів розчинених солей на 1 дм³ води. За значенням твердості воду поділяють на: м'яку – твердість менше 4 ммоль/дм³; середньої твердості – твердість у межах 4–8 ммоль/дм³; тверду – твердість у межах 8–12 ммоль/дм³; дуже тверду – твердість більше ніж 12 ммоль/дм³.

Загальна твердість води – сума карбонатної (тимчасової) і некарбонатної (постійної) твердості. **Тимчасова твердість води** – зумовлена наявністю у воді гідрокарбонатів кальцію і магнію та усувається при кип'ятінні води (розчинні гідрокарбонати переходять в нерозчинні кальцій карбонат та магній гідроксид):



Постійна твердість води визначається присутністю інших солей кальцію та магнію, зокрема сульфатів та хлоридів.

В основі визначення тимчасової твердості води є титрування розчином хлоридної кислоти. Оскільки гідрокарбонати – солі слабкої карбонатної кислоти (більш розповсюджена назва – вугільна кислота), то сильна хлоридна кислота її витісняє згідно з рівнянням:



Аналіз продуктів реакції вказує на те, що точка еквівалентності знаходиться в слабкокислій області, тому в ролі індикаторів обирають сильні індикатори, наприклад метиловий помаранчевий або метилрот.

Реактиви:

- стандартизований розчин хлоридної кислоти;
- водопровідна вода;
- індикатор метиловий помаранчевий.

Посуд та пристосування:

- 2–3 конічні колби для титрування місткістю 250–300 см³;
- бюретка на 25 см³;
- піпетка Мора на 50 см³;
- лійка діаметром 35–55 мм.

Хід роботи

1. Весь лабораторний посуд перед початком роботи ретельно промити водопровідною водою, потім дистильованою. Бюретку слід ополоснути розчином хлоридної кислоти.
2. Заповнити бюретку розчином хлоридної кислоти.
3. За допомогою піпетки Мора відібрати аліквоту водопровідної води в колбу для титрування (розмір аліквоти – 50 см³).
4. До аліквоти додати 2–3 краплі індикатору.
5. Провести три паралельні титрування до переходу забарвлення індикатору з жовтого в блідо-рожевий.
6. Записати в лабораторний журнал об'єм титранту, що витрачено на титрування у вигляді табл. 3.4.

Таблиця 3.4



Встановлення тимчасової твердості води

№ п/п	V(водопровідної води) см ³	C(HCl), моль/дм ³	V(HCl), см ³	\bar{V} (HCl), см ³	$T_{\text{тим.}}$, ммоль/дм ³
1					
2					

7. Розрахувати значення тимчасової твердості $T_{\text{тим.}}$. Результати внести в табл. 3.4:

$$T_{\text{тим.}} = \frac{\bar{V}(\text{HCl}) \cdot C(\text{HCl})}{V(\text{H}_2\text{O})} \cdot 1000 \cdot 61, \quad 3.27$$

- де $C(\text{HCl})$ – еквівалентна концентрація хлоридної кислоти, моль/дм³;
 $\bar{V}(\text{HCl})$ – середнє значення об'єму хлоридної кислоти, що пішло на титрування, см³;
 $V(\text{H}_2\text{O})$ – об'єм води, що взяли для вимірювання, см³.

3.7. Метод осаджувального титрування

В основі методу осаджувального титрування є реакція утворення малорозчинної сполуки.

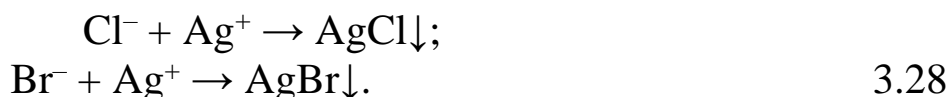
★ *Вимоги до реакції у цьому методі:*

1. Достатньо низька розчинність осаду.
2. Швидке утворення осаду при додаванні титранту.
3. Мінімальний вміст домішок в осаді.
4. Наявність індикатору, що дозволяє фіксувати кінець титрування.

Назви окремих методів осадження походять від назви розчинів титрантів. Метод, що використовує у ролі титранту розчин нітрату аргентуму, отримав називу **аргентометрія**. Цей метод дозволяє визначати вміст іонів Cl^- та Br^- в нейтральному або слабколужному середовищі. У **тіоціанатометрії** використовують в ролі титранту розчини амонію тіоціанату (NH_4SCN) або калію тіоціанату (KSCN) для визначення Cl^- та Br^- в сильнолужних та кислих розчинах, а також для визначення вмісту Аргентуму в рудах. В **меркуриметричному методі** в якості титранту використовують розчин меркурій (I) нітрату $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

3.7.1. Аргентометричне титрування

☐ Метод базується на реакції осадження хлорид та бромід аніонів катіонами аргентуму з утворенням малорозчинних галогенідів:



При цьому використовують розчин аргентум нітрату (AgNO_3). Якщо аналізують розчин на вміст Аргентуму, то використовують розчин NaCl , або KCl .

В аргентометрії застосовують різні способи індикації точки еквівалентності:

1. **Метод рівного помутніння.** При титруванні іонів Cl^- за цим методом поблизу точки еквівалентності відбирають порції прозорого розчину і додають до однієї порції AgNO_3 , а до другої – NaCl . В точці еквівалентності помутніння в обох порціях буде однаковим. В недотитрованих розчинах помутніння буде відбуватися тільки при додаванні розчину нітрату срібла, а в перетитрованих – при додаванні хлориду натрію.

2. **Методом Фольгарда**, використовуючи зворотне титрування, визначають концентрацію аніонів (Cl^- , Br^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-}), що утворюють нерозчинні сполуки з іоном Ag^+ . Індикатором є ферум (III) тіоціанатні комплекси. До розчину, що аналізується, додають надлишок титрованого розчину, ту кількість іонів аргентуму, яка не вступила в реакцію, відтитровують розчином калій або амоній тіоціанату з точно визначеною концентрацією у присутності іонів Fe^{3+} . Перша надлишкова крапля тіоціанату викликає появу червоного забарвлення. Перевагою методу Фольгарда є можливість визначення галогенідів у кислому середовищі.

3. В **методі Фаянса** використовують адсорбційні індикатори, що здатні змінювати своє забарвлення при адсорбції на осаді. Наприклад, для визначення кількості хлорид-іонів у слаболужному середовищі ($\text{pH} = 7-10$) використовують флуоресцеїн, який має в розчині зелено-жовтий колір. У точці еквівалентності він надає осад AgCl червоного забарвлення. Еозин застосовують для визначення кількості бромід-іонів у сильнокислому середовищі.

4. В **методі Мора** в ролі індикатору використовують розчин калій хромату (K_2CrO_4) в слаболужному середовищі ($\text{pH} = 6,5-10$). В точці еквівалентності утворюється цеглисто-червоний осад аргентум хромату. Метод Мора використовують для визначення кількості Cl^- та Br^- . Йодиди та тіоціанати не визначаються методом Мора внаслідок адсорбції, що ускладнює індикацію точки еквівалентності і призводить до зростання похибки аналізу.

3.7.2. Лабораторна робота № 6

Аргентометричне визначення вмісту хлорид-іонів (метод Мора)

Вміст хлорид-іонів часто визначають в комбікормах та в сировині для виробництва комбікормів, а також в добривах та ґрунтах. Метод полягає у осадженні хлорид-іонів у нейтральному або слаболужному середовищі аргентум нітратом з індикацією точки еквівалентності в присутності калій хромату K_2CrO_4 .

Реактиви:

- розчин AgNO_3 з точно відомою концентрацією ($C(\text{AgNO}_3) = 0,02$ моль/дм³);
- розчин NaCl ;
- індикатор – 5 % розчин K_2CrO_4 .

Посуд і пристосування:

- 2–3 конічні колби для титрування місткістю 250–300 см³;
- бюретка на 25 см³;
- піпетка Мора на 10 см³;
- лійка діаметром 35–55 мм.

Хід роботи

1. Весь лабораторний посуд перед початком роботи ретельно промити водопровідною, потім дистильованою водою.
2. Заповнити бюретку розчином AgNO₃.
3. Відібрати аліквоту розчину NaCl в колбу для титрування (розмір аліквоти 10 см³).
4. До аліквоти додати пару крапель індикатору.
5. Провести три паралельні титрування до переходу забарвлення індикатору з жовтого в яскраво-помаранчевий (колір червоної цегли).
6. Записати в лабораторний журнал об'єм титранту, що витрачено на титруванні (табл. 3.5).

Таблиця 3.5



Визначення вмісту хлорид-іонів методом Мора

№ п/п	V (NaCl), см ³	C(AgNO ₃), моль/дм ³	V (AgNO ₃), см ³	\bar{V} (AgNO ₃), см ³	C (NaCl), моль/дм ³	T (NaCl), г/см ³
1						
2						
3						

7. Розрахувати значення еквівалентної концентрації розчину хлориду натрію та його титр. Результати розрахунків записати в табл. 3.5, враховуючи четвертий знак після коми:

$$C(\text{NaCl}) = \frac{\bar{V}(\text{AgNO}_3) \cdot C(\text{AgNO}_3)}{V(\text{NaCl})};$$

$$T(\text{NaCl}) = \frac{C(\text{NaCl}) \cdot E(\text{NaCl})}{1000}, \quad 3.29$$

де $C(\text{NaCl})$ – еквівалентна концентрація розчину натрій хлориду, моль/дм³;

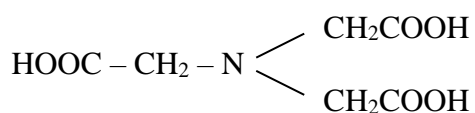
$T(\text{NaCl})$ – титр розчину натрій хлориду, г/см³;

$E(\text{NaCl})$ – еквівалентна маса натрій хлориду, г/моль;
 $V(\text{NaCl})$ – об'єм аліквоти розчину натрій хлориду, см³;
 $C(\text{AgNO}_3)$ – еквівалентна концентрація аргентум нітрату, моль/дм³;
 $\bar{V}(\text{AgNO}_3)$ – середнє значення об'єму аргентум нітрату, що пішло на титрування, см³.

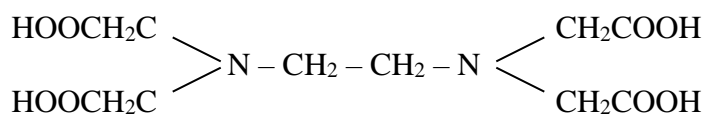
3.8. Комплексонометричне титрування

□ **Комплексонометричне титрування (або комплексонометрія)** базується на реакціях утворення комплексних сполук між полівалентними катіонами лужноземельних та перехідних металів (наприклад, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, In²⁺, In³⁺, Sc²⁺, Sc³⁺ та ін.) та органічними і неорганічними аніонами. Найбільшу розповсюдженість цей метод отримав після застосування полідентатних органічних лігандів, які є похідними поліамінокарбонових кислот, здатними утворювати хелатні металоорганічні цикли (надалі *хелати*). Такі ліганди отримали назву **комплексони**. Комплексон з двома донорними групами, що утворюють координаційні зв'язки, називають бідентатним, комплексон з трьома донорними групами – тридентатним. Відомі тетра-, пента- і гексадентатні ліганди.

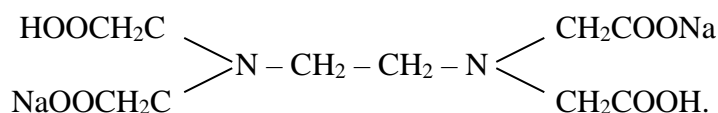
Хелат утворюється внаслідок координування іоном металу двох (або більше) донорних груп одного комплексону, тобто катіон металу охоплюється з усіх боків. Для титриметричного аналізу перевага використання хелатоутворювальних реагентів перед реагентами, що утворюють з іоном металу прості комплекси, полягає в тому, що утворення хелатів відбувається в одну стадію, тоді як утворення простого комплексу відбувається через декілька проміжних стадій. Широке застосування в кількісному визначенні знайшли такі комплексони: нітрилотриоцтова кислота (комплексон I) –



етилендіамінтетраоцтова кислота (комплексон II) –



Етилендіамінтетраоцтова кислота дінатрієва сіль (ЕДТА, Na₂H₂Y) є найбільш розповсюдженим комплексоном:



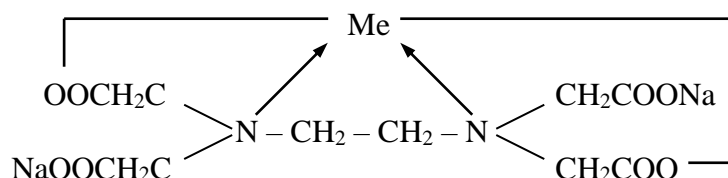
Цей комплексон має різні комерційні назви: комплексон III, хелатон 3, версен, секвестрен, нулапон, титриплекс III, тетралон, трилон Б. Залежно від рН, розчин комплексону III містить такі іони:



Аніон ЕДТА є шестидентатним лігандом, тобто максимально може мати шість валентних зв'язків різної природи з комплексоутворювачем (катионом металу) і утворювати внутрішньоконплексну сполуку складу 1:1. Так, з двозарядним металом рівняння взаємодії можна представити у вигляді формули:



У цьому разі між катионом металу та комплексоном утворюються два іонних зв'язки з карбоксильними групами та два донорно-акцепторних зв'язки з атомами азоту:

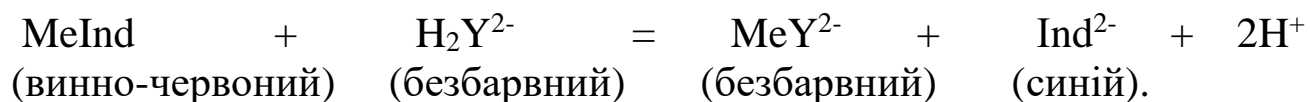


ЕДТА не є селективним титрантом, однак його широко застосовують при визначенні окремих металів у сумішах. Для цього використовують різницю у стійкості комплексів метал-ЕДТА залежно від рН. Регулюючи рН середовища за допомогою буферних розчинів, створюють такі умови, щоб потрібний іон металу фактично повністю зв'язався у комплекс, а кількість менш стійких комплексів з металами-домішками була незначною і не впливала на остаточний результат. Наприклад, катіони тризарядних металів утворюють з ЕДТА міцні комплекси в кислому середовищі, тоді як двозарядні катіони металів добре взаємодіють з ЕДТА в лужному середовищі (рН = 8–9). У сильнолужному середовищі (рН ≥ 9,5) визначення перехідних металів

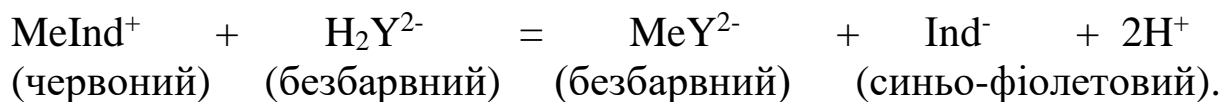
ускладнюється у зв'язку з утворенням ними осадів відповідних гідроксидів.

Визначаючи кінцеву точку в комплексометричному титруванні, застосовують *металохромні індикатори* – речовини, що мають різне забарвлення у вільному стані та в комплексі з іонами металів. Найбільш розповсюдженими у наш час металохромними індикаторами є хромоген чорний Т - ЕТ-00 ($C_{20}H_{13}O_7N_3S$) та мурексид ($C_8H_6N_6O_6$).

Аніон хромоген чорного Т (Ind^{2-}) в лужному середовищі має синє забарвлення. З катіонами двовалентних металів утворює нестійкі комплекси винно-червоного забарвлення. При титруванні з ЕДТА ці комплекси руйнуються, аніони індикатору переходять у розчин, який набуває синього забарвлення:



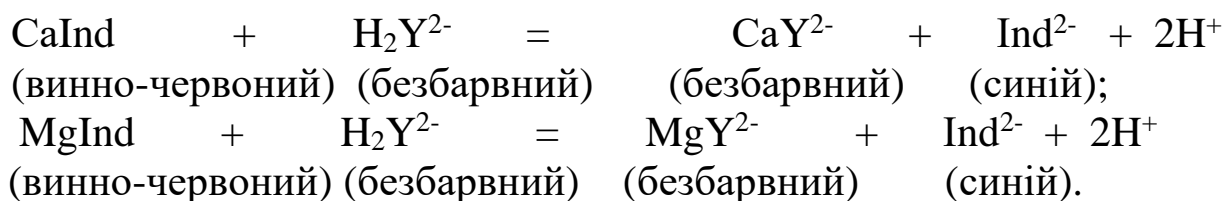
Аналогічно представимо титрування з мурексидом. Аніон мурексиду позначимо як Ind^- , що використовується при визначенні катіонів кальцію, нікелю та міді:



3.8.1. Лабораторна робота № 7

Комплексометричне визначення загальної твердості води

На практиці комплексометричне титрування використовують для визначення загальної твердості води, що характеризується кількістю мілімолів еквівалентів кальцію та магнію в 1 $дм^3$ води. У ролі індикатору використовується хромоген чорний Т. Сумарну схему реакції визначення можна представити у такому вигляді:



У точці еквівалентності відбувається зміна винно-червоного забарвлення розчину на синій.

Реактиви:

- розчин ЕДТА з точно відомою концентрацією ($C(\frac{1}{2}\text{ЕДТА}) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$);
- водопровідна вода;
- індикатор – суха суміш хромоген чорного Т з NaCl;
- амонійний буферний розчин (суміш рівних об'ємів розчинів NH_4Cl та NH_4OH з однаковими концентраціями).

Посуд та пристосування:

- 2–3 конічні колби для титрування місткістю 250–300 см^3 ;
- бюретка на 25 см^3 ;
- піпетка Мора на 50 см^3 ;
- лійка діаметром 35–55 мм;
- мірний циліндр місткістю 10 см^3 ;
- смужки фільтрувального паперу.

Хід роботи

1. Весь лабораторний посуд перед початком роботи ретельно промити водопровідною, потім дистильованою водою.
2. Заповнити бюретку розчином ЕДТА.
3. Відібрати аліквоту водопровідної води в колбу для титрування (розмір аліквоти – 100 см^3).
4. Додати 5 см^3 амонійного буферного розчину.
5. До аліквоти додати індикаторної суміші на кінчику шпателя.
6. Провести три паралельні титрування до переходу забарвлення індикатору з винно-червоного до синього.
7. Результати титрування внести в табл. 3.6.
8. Розрахувати значення загальної твердості води за формулою:

$$T_{\text{заг.}} = \frac{\bar{V}(\text{ЕДТА}) \cdot C(\text{ЕДТА})}{V(\text{H}_2\text{O})} \cdot 100, \quad 3.32$$

де $T_{\text{заг.}}$ – загальна твердість води

$\bar{V}(\text{ЕДТА})$ – середнє значення об'єму ЕДТА, що пішло на титрування, см^3 ;

$C(\text{ЕДТА})$ – еквівалентна концентрація ЕДТА, моль/ дм^3 ;

$V(\text{H}_2\text{O})$ – об'єм водопровідної води, що взяли для вимірювання, см^3 .

9. Значення загальної твердості внести в табл. 3.6.



Визначення загальної твердості води

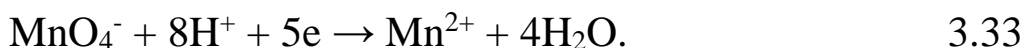
№, п/п	V _{вод. води} , см ³	C(ЕДТА), моль/дм ³	V(ЕДТА), см ³	\bar{v} (ЕДТА), см ³	T _{заг.} , ммоль/дм ³
1					
2					
3					

3.9. Методи окисно-відновного титрування

Методи окисно-відновного титрування (оксидиметрія) базуються на окисно-відновних реакціях між титрантом та речовиною, що досліджується та класифікуються залежно від титранту, що використовується.

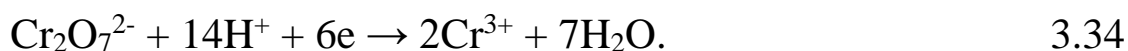
Найбільш розповсюдженими методами є:

Метод перманганатометрії – як титрант використовують розчин калію перманганату (KMnO₄):



За допомогою цього методу визначають концентрації розчинів сильних та слабких відновників методом прямого титрування. Недоліками калію перманганату є, по-перше, здатність окислювати хлорид-іон (хлоридну кислоту дуже часто використовують як розчинник), по-друге, розчини KMnO₄ нестійкі.

Метод хроматометрії – як титрант використовують розчин калію біхромату (K₂Cr₂O₇):

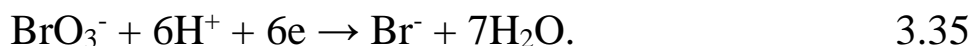


За допомогою цього методу визначають концентрації розчинів сильних та слабких відновників методом прямого титрування та окисників методом оберненого титрування.

Калій біхромат має менш виражені окислювальні властивості, ніж калій перманганат. Перевагами K₂Cr₂O₇ над KMnO₄ є те, що твердий реагент K₂Cr₂O₇ можна легко отримати з маркуванням ч.д.а. та х.ч.,

його стандартні розчини доволі стійкі та можуть бути первинними стандартами.

Метод броматометрії – як титрант використовують розчин калій бромату (KBrO_3). Цей метод дозволяє визначати відновники в присутності хлоридної кислоти:



Метод йодометрії – як титрант використовують йод (J_2) в розчині КІ. Методом йодометрії визначають концентрації лише сильних відновників (методом прямого титрування) та сильних окисників (титрування із заміщенням):



Методом йодометрії визначають концентрації лише сильних відновників (методом прямого титрування) та сильних окисників (титрування із заміщенням).

До проведення окисно-відновного титрування оцінюють значення стандартних окисно-відновних потенціалів (E^0 – величина довідкова) окисненої та відновленої форм. Якщо різниця окисно-відновних потенціалів (ΔE) речовин, що реагують між собою, додатна і має достатньо велике значення, то окисно-відновна реакція відбувається до кінця і можливе пряме титрування при умові існування методу індикації точки еквівалентності. Якщо ця різниця має від'ємне або невелике позитивне значення, то проводять обернене титрування або титрування методом заміщення.

Так, для реакції:



можливе проведення прямого титрування ($\Delta E > 0$):

$$\begin{aligned} E^0 (\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}) &= 1,51 \text{ В}, \\ E^0 (\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ / \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}) &= 0,22 \text{ В}, \\ \Delta E &= 1,51 - 0,22 = 1,29 \text{ В} > 0. \end{aligned} \quad 3.37$$

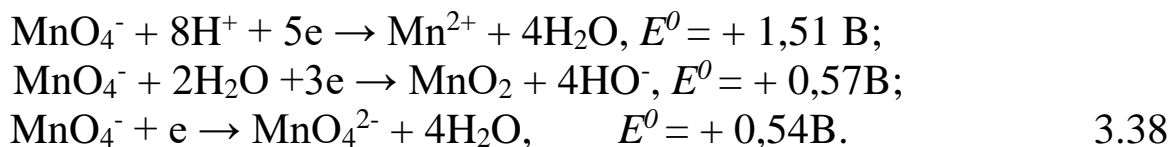
Індикатори методів окисно-відновного титрування мають назву **редокс-індикатори** – органічні сполуки, окиснена і відновна форми яких має різне забарвлення. Наприклад, у броматометрії в ролі індикаторів використовують α -нафтофлавон, n -етоксіхризоїдин та хіноліновий жовтий, в йодометрії – розчин крохмалю. В деяких випадках, наприклад у перманганатометрії, використовують власну

індикацію (точку еквівалентності фіксують за зміною кольору розчину, який титрують, що зумовлюється забарвленням надлишку розчину титранту).

3.9.1.Метод перманганатометрії

Як вже зазначалось, титрант KMnO_4 не відповідає вимогам щодо первинних стандартів: містить домішки, нестійкий при зберіганні. Сліди MnO_2 , що утворюється при окисненні води, органічних речовин та інших відновників, калій перманганатом прискорюють розпад останнього. Тому як титрант розчин KMnO_4 може бути лише вторинним стандартом. Із сухого калій перманганату готують розчин приблизної концентрації, яку потім уточнюють, використовуючи стандартний розчин щавлевої кислоти. Дуже часто для приготування початкового розчину KMnO_4 використовують відповідний фіксанал. Розчини перманганату зберігають у темному посуді. Розведені розчини перманганату погано зберігаються і тому їх готують безпосередньо перед використанням.

Продукти відновлення перманганат-іона (MnO_4^-) залежать від рН середовища:



Найбільш сильні окисні властивості перманганат-іона спостерігаються в кислому середовищі, що підтверджує максимальне значення окисно-відновного потенціалу. Крім того, в кислому середовищі дуже легко визначити точку еквівалентності: в процесі титрування фіолетово-малиновий іон MnO_4^- відновлюється в безбарвний Mn^{2+} . Після досягнення точки еквівалентності перша надлишкова крапля титранту забарвлює розчин, що досліджується, в блідо-малиновий колір. Індикатором у цьому титруванні є сам калій перманганат. Слід зазначити, що введений надлишок KMnO_4 розкладається іонами Mn^{2+} і забарвлення поступово зникає:



В нейтральному середовищі продуктом відновлення перманганат-іона є бурий осад MnO_2 , а в лужному – зелений розчин MnO_4^{2-} .

Для створення кислого середовища використовують сульфатну кислоту. Хлоридної кислоти не використовують, оскільки в її

присутності можливе часткове окиснення іонів хлору. Використання нітратної кислоти, що містить домішки нітрогену (IV) оксиду, може призвести до низки побічних процесів.

В окисно-відновній реакції еквівалентом називають умовну частинку речовини, яка відповідає одному приєднаному чи відданому електрону. Еквівалентні маси речовин у таких реакціях розраховують як відношення молярної маси окисника чи відновника до кількості електронів, які прийняті чи віддані однією молекулою в певній окисно-відновній реакції. Згідно з наведеними рівняннями, значення еквівалентної маси KMnO_4 змінюється залежно від середовища:

$$\text{У кислому середовищі} - E(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5} = \frac{158,04}{5} = 31,61 \text{ г/моль};$$

$$\text{У лужному середовищі} - E(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{1} = \frac{158,04}{1} = 158,04 \text{ г/моль};$$

$$\text{У нейтральному середовищі} - E(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{3} = \frac{158,04}{3} = 52,68 \text{ г/моль}.$$

Перманганатометрію використовують для кількісного визначення відновників прямим титруванням. Окисники визначають за допомогою зворотнього титрування: до розчину окисника, вміст якого аналізується, додають надлишок розчину відновника з точно відомою концентрацією; кількість відновника, що не прореагувала встановлюють прямим титруванням з розчином KMnO_4 та роблять розрахунок.

3.9.2. Лабораторна робота № 8 Стандартизація розчину калій перманганату за щавлевою кислотою

Взаємодія між оксалат- ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) і перманганат іонами відбувається за реакцією:



Реакція протікає повільно, поки в розчині не накопичиться достатньої кількості іонів Mn^{2+} , що відіграють роль каталізатора реакції. Тому при додаванні перших краплин до підкисленою сульфатною кислотою аліквоти розчин тривалий час залишається забарвленим у рожевий колір. Наступні порції розчину реагують швидше. Нагрівання прискорює реакцію.

Реактиви:

- щавлева кислота ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – х.ч.);
- калій перманганат;
- дистильована вода;
- розчин $C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$ моль/дм³.

Посуд та пристосування:

- 2 бюкси для зважування реактивів;
- 2–3 конічні колби для титрування місткістю 250–300 см³;
- бюретка на 25 см³;
- піпетка Мора на 10 см³;
- мірна колба місткістю 250 см³;
- лійка діаметром 35–55 см³;
- мірні циліндри місткістю 25 та 250 см³;
- смужки фільтрувального паперу.

Приготування стандартного розчину щавлевої кислоти

Основним недоліком щавлевої кислоти є поступове вивітрювання кристалізаційної води, внаслідок чого препарат перед використанням необхідно перекристалізувати. Наважку, яка необхідна для приготування 0,25 дм³ розчину $C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,05$ моль/дм³, розраховують за формулою:

$$\begin{aligned}c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) &= \frac{m}{E(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V}, \\E(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) &= \frac{126,06}{2} = 63,03, \\m &= c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) \cdot E(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V, \\m &= 0,05 \cdot 63,03 \cdot 0,25 = 0,79,\end{aligned}\tag{3.41}$$

де m – маса наважки $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, г;

$c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right)$ – еквівалентна концентрація розчину $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, моль/дм³;

$E(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ – еквівалентна маса $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, г/моль;

V – об'єм розчину, дм³.

На аналітичних терезах зважують наважку щавлевої кислоти близько 0,79 г (масу записують з точністю до четвертого знака), кількісно переносять в мірну колбу на 250 см³, розчиняють в

холодній дистильованій воді, об'єм доводять водою до позначки і ретельно перемішують. Розраховують точну еквівалентну концентрацію розчину за формулою:

$$c\left(\frac{1}{2}H_2C_2O_4\right) = \frac{m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)}{63,03 \cdot 0,25} \quad 3.42$$

Приготування робочого розчину $KMnO_4$ $C\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right) = 0,05$ моль/дм³

Наважку, яка необхідна для приготування 0,5 дм³ розчину з концентрацією $C\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right) = 0,05$ моль/дм³, розраховують за формулою:

$$m = c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right) \cdot E(KMnO_4) \cdot V, \\ m = 0,05 \cdot 31,61 \cdot 0,5 = 0,79, \quad 3.43$$

де m – маса наважки $KMnO_4$, г;

$c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)$ – еквівалентна концентрація розчину $KMnO_4$, моль/дм³;

$E(KMnO_4)$ – еквівалентна маса $KMnO_4$, г/моль;

V – об'єм розчину, дм³.

На аналітичних терезах зважують наважку калію перманганату близько 0,79 г (масу записують з точністю до четвертого знака) та розчиняють в необхідному об'ємі холодної дистильованої води (приблизно 500 см³). Для стабілізації концентрації розчину його відстоюють приблизно тиждень в ємкості з темного скла в темному місці. Осад MnO_2 , що утворився за рахунок окиснення всіх домішок у воді в присутності калію перманганату, відфільтровують крізь скляний фільтр. Отриманий розчин зберігають в ємкості з темного скла. Остаточну концентрацію розчину $KMnO_4$ встановлюють за стандартним розчином щавлевої кислоти.

Порядок установлення концентрації $KMnO_4$:

1. Весь лабораторний посуд перед початком роботи ретельно промити водопровідною, потім дистильованою водою.
2. Заповнити бюретку розчином $KMnO_4$.
3. Відібрати аліквоту $H_2C_2O_4$ в колбу для титрування (розмір аліквоти 10 см³).

4. До аліквоти додати за допомогою мірного циліндра 10 см³ розчину сульфатної кислоти.

5. Розчин підігріти до 70–80 °С (доводити розчин до кипіння не можна – щавлева кислота при сильному нагріванні розкладається).

6. Провести три паралельні титрування. Кінцеву точку титрування встановлюють за появою блідо-рожевого забарвлення розчину в колбі від додавання лише однієї краплини КМnO₄, яке не зникає протягом 1–2 хв.

7. Результати титрування внести в табл. 3.7.

Таблиця 3.7



Встановлення концентрації КМnO₄

№ п/п	V, см ³ (H ₂ C ₂ O ₄)	V, см ³ (KMnO ₄)	\bar{V} , см ³ (KMnO ₄)	C, моль/дм ³ ($\frac{1}{5}$ KMnO ₄)	T, г/см ³ (KMnO ₄)
1					
2					
3					

8. Розрахувати значення еквівалентної концентрації і титр розчину перманганату калію за наведеними формулами. Результати розрахунків внести в табл. 3.7.

$$c\left(\frac{1}{5} KMnO_4\right) = \frac{V(H_2C_2O_4) \cdot c\left(\frac{1}{2} H_2C_2O_4\right)}{\bar{V}(KMnO_4)};$$

$$T = \frac{c\left(\frac{1}{5} KMnO_4\right) \cdot E(KMnO_4)}{1000}, \quad 3.44$$

де $E(KMnO_4)$ – еквівалентна маса КМnO₄, г/моль;

$c\left(\frac{1}{2} H_2C_2O_4\right)$ – еквівалентна концентрація розчину H₂C₂O₄, моль/дм³;

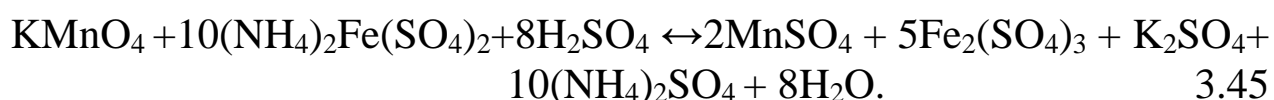
$V(H_2C_2O_4)$ – об'єм аліквоти розчину щавлевої кислоти, см³;

$\bar{V}(KMnO_4)$ – середнє значення об'єму калію перманганату, що пішло на титрування щавлевої кислоти, см³.

3.9.3. Лабораторна робота № 9 Визначення вмісту Феруму в солі Мора

☐ Сполуки Феруму (II) широко використовуються в сільському господарстві, тому визначення їх вмісту в розчинах має велике практичне значення.

Сіль Мора має склад $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При титруванні цієї солі калієм перманганатом у кислому середовищі відбувається окиснення Fe^{2+} до Fe^{3+} за реакцією:



При окисненні Fe^{2+} до Fe^{3+} відбувається перехід лише одого електрона, тому еквівалент солі Мора дорівнює її молярній масі, а еквівалент феруму – 55,85 г/моль. Взаємодія відбувається в кислому середовищі і методика визначення вмісту сполук феруму (II) збігається з методикою стандартизації розчину KMnO_4 , за винятком того, що титрування проводять при кімнатній температурі, що пов'язано з окисненням при нагріванні Fe^{2+} до Fe^{3+} .

Реактиви:

- розчин KMnO_4 з встановленою концентрацією;
- розчин солі Мора;
- розчин $C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$ моль/дм³.

Посуд та пристосування:

- 2–3 конічні колби для титрування місткістю 250–300 см³;
- бюретка на 25 см³;
- піпетка Мора на 10 см³;
- лійка діаметром 35–55 мм;
- мірний циліндр місткістю 25 см³.

Хід роботи

1. Весь лабораторний посуд перед початком роботи ретельно промити водопровідною, потім дистильованою водою.
2. Заповнити бюретку розчином KMnO_4 .
3. Відібрати аліквоту солі Мора в колбу для титрування (розмір аліквоти 10 см³).
4. До аліквоти додати за допомогою мірного циліндра 10 см³ розчину сульфатної кислоти.

5. Провести три паралельні титрування. Кінцеву точку титрування встановлюють за появою блідо-рожевого забарвлення розчину в колбі від додавання лише однієї краплини KMnO_4 , що не зникає протягом 1–2 хв.

6. Результати титрування та розрахунку еквівалентної концентрації і титр солі Мора внести в табл. 3.8.

$$C(\text{сіль Мора}) = \frac{\bar{V}(\text{KMnO}_4) \cdot C\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right)}{V(\text{сіль Мора})};$$

$$T = \frac{C(\text{сіль Мора}) \cdot E(\text{сіль Мора})}{1000}, \quad 3.46$$

де $C\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right)$ – еквівалентна концентрація розчину KMnO_4 , моль/дм³;
 $\bar{V}(\text{KMnO}_4)$ – середнє значення об'єму калію перманганату, що пішло на титрування щавлевої кислоти, см³;
 $E(\text{сіль Мора})$ – еквівалентна маса солі Мора, г/моль;
 $C(\text{сіль Мора})$ – еквівалентна концентрація розчину солі Мора, моль/дм³;
 $V(\text{сіль Мора})$ – об'єм аліквоти розчину солі Мора, см³.

Таблиця 3.8



Встановлення концентрації солі Мора

№, п/п	$V(\text{сіль Мора})$, см ³	$V(\text{KMnO}_4)$, см ³	$\bar{V}(\text{KMnO}_4)$, см ³	C , моль/дм ³ (сіль Мора)	T , г/см ³ (сіль Мора)
1					
2					

8. Розрахувати вміст Феруму в розчині солі Мора та в об'ємі піпетки за формулою:

$$m(\text{Fe}) = C(\text{сіль Мора}) \cdot E(\text{Fe}) \cdot V, \quad 3.47$$

де $m(\text{Fe})$ – маса Феруму, г;
 $C(\text{сіль Мора})$ – еквівалентна концентрація розчину солі Мора, моль/дм³;
 $E(\text{Fe})$ – еквівалентна маса Феруму, г/моль;
 V – заданий об'єм розчину чи об'єм піпетки, дм³.



3.10. Запитання до колоквиуму та задачі з титриметричного аналізу

1. Титриметричний аналіз. Розчин титранту; вимоги до розчину титранту.
2. Первинний стандарт. Вимоги до стандартних речовин.
3. Вторинний стандарт. Приготування розчинів вторинних стандартів.
4. Точка еквівалентності. Фіксація точки еквівалентності.
5. Індикатор в кислотно-основному титруванні. Методи вибору індикатору.
6. Індикаторна похибка титрування.
7. Інтервал переходу забарвлення індикатору.
8. Що таке розчин-свідок?
9. Які реакції можна використовувати в титриметричному аналізі?
10. Коли використовують обернене титрування і титрування із заміщенням?
11. Дайте визначення молярній та еквівалентній концентраціям, титру розчину.
12. Сформулюйте закон еквівалентів. Наведіть основну формулу для розрахунків в титриметричному аналізі.
13. Що таке бюретка, піпетка, мірний циліндр?
14. Основні методи титриметричного аналізу.
15. Що таке паралельні титрування?
16. Які реакції лежать в основі кислотно-основного титрування?
17. Наведіть приклади індикаторів, які використовують в кислотно-основному титруванні.
18. Осаджувальне титрування. Основні типи осаджувального титрування.
19. Назвіть способи індикації кінцевої точки титрування в аргентометрії.
20. Які речовини можуть бути проаналізовані за допомогою комплексонометричного титрування?
21. Що таке комплексон? Назвіть найбільш розповсюджений комплексон.
22. Чи впливає значення рН середовища на проведення комплексонометричного визначення?
23. Що таке металохромні індикатори?
24. Властивості ЕДТА.

25. Дайте визначення окисно-відновного титрування.
26. Розподіл методів окисно-відновного титрування.
27. Умови проведення прямого окисно-відновного титрування.
28. Яке середовище найбільш сприятливе для проведення перманганатометричного титрування?
29. Концентрація яких речовин може бути встановлена за допомогою перманганатометрії?
30. Індикація кінцевої точки титрування в перманганатометрії.
31. Скільки моль-еквівалентів розчиненої речовини міститься в 20 см³:
- а) розчину Ва(ОН)₂ з $C(\frac{1}{2}\text{Ва(ОН)}_2) = 0,100$ моль/дм³;
- б) розчину Ва(ОН)₂ з $C_M(\text{Ва(ОН)}_2) = 0,100$ моль/дм³;
- в) розчину NaOH з $C_M(\text{NaOH}) = 0,100$ моль/дм³;
- г) розчину H₂SO₄ з $C_M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,200$ моль/дм³;
- д) розчину FeSO₄ з $C(\frac{1}{2}\text{FeSO}_4) = 0,200$ моль/дм³.
32. Скільки грамів розчиненої речовини міститься в:
- а) 250 см³ розчину Ва(ОН)₂ з $C(\frac{1}{2}\text{Ва(ОН)}_2) = 0,100$ моль/дм³;
- б) 250 см³ розчину Ва(ОН)₂ з $C_M(\text{Ва(ОН)}_2) = 0,100$ моль/дм³;
- в) 1,5 дм³ розчину H₂SO₄ з $C_M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,150$ моль/дм³;
- г) 1,5 дм³ розчину FeSO₄ з $C(\frac{1}{2}\text{FeSO}_4) = 0,150$ моль/дм³.
33. Опишіть приготування 3,0 дм³ розчину H₂SO₄ з $C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,080$ моль/дм³ із:
- а) розчину з $C_M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3,00$ моль/дм³;
- б) 13 %-го розчину H₂SO₄;
- в) розчину H₂SO₄ з $C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,185$ моль/дм³;
- г) концентрованої кислоти ($\rho = 1,84$ г/см³, $\omega = 98\%$).
34. Опишіть приготування 800 см³ розчину KOH з $C(\text{KOH}) = 0,050$ моль/дм³ із:
- а) розчину KOH з $C_M(\text{KOH}) = 6,00$ моль/дм³;
- б) 3,61 %-го (за масою) розчину KOH;
- в) розчину KOH з $C(\text{KOH}) = 0,186$ моль/дм³.
35. На титрування 20,00 см³ розчину HNO₃ витратили 15,00 см³ розчину NaOH $C(\text{NaOH}) = 0,120$ моль/дм³. Розрахуйте нормальну концентрацію, титр і масу HNO₃ в 250 см³ розчину.
36. Який об'єм розчину NaOH $C(\text{NaOH}) = 0,150$ моль/дм³ піде на титрування 21,00 см³ розчину HCl $C(\text{HCl}) = 0,1133$ моль/дм³?

37. Яка нормальна концентрація і титр розчину щавлевої кислоти, що отримана розчиненням 1,7334 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в мірній колбі місткістю 250 см^3 ?

38. Наважку KMnO_4 1,8750 г розчинили в 500 см^3 дистильованої води. Розрахуйте нормальну концентрацію розчину для реакції:

- а) в кислому середовищі;
- б) в лужному середовищі;
- в) в нейтральному середовищі.

39. Наважку 5,770 г технічного залізного купоросу розчинили в 250 см^3 води. На титрування $25,00 \text{ см}^3$ розчину пішло $19,5 \text{ см}^3$ розчину KMnO_4 з концентрацією $C_M = 0,05$ моль/дм³. Розрахуйте масову частку FeSO_4 (%) в технічному продукті.

40. До $20,0 \text{ см}^3$ розчину кальцію хлориду додали надлишок оксалату амонію. Осад відфільтрували, промили і додали сульфатну кислоту. На титрування виділеної при цьому щавлевої кислоти пішло $17,3 \text{ см}^3$ розчину KMnO_4 $C(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) = 0,100$ моль/дм³. Розрахуйте титр і нормальну концентрацію розчину CaCl_2 .

41. Який об'єм розчину калію гідроксиду з концентрацією 3 моль/дм³ необхідно взяти для приготування 200 см^3 розчину з масовою часткою калію хлориду 8% ($\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$).

42. Розчин барію гідроксиду стандартизували за розчином хлоридної кислоти з концентрацією $C(\text{HCl}) = 0,125$ моль/дм³. На титрування 25 см^3 розчину хлоридної кислоти було використано $20,45 \text{ см}^3$ розчину барію гідроксиду. Розрахуйте молярну й еквівалентну концентрації розчину барію гідроксиду.

43. Розчин ЕДТА приготували розчиненням 3,85 г чистого та прожареного $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у воді і довели об'єм розчину до 1 дм^3 . Розрахуйте молярну концентрацію розчину, якщо відомо, що $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ містить 3% вологи.

44. При розрахунку масової частки білка в зразку пшениці знайдену масову частку нітрогену помножують на 5,7. Зразок пшениці масою 0,909г аналізують за методом К'ельдаля: амоніак, який утворюється при спалюванні зразка, поглинається 50 см^3 розчину хлоридної кислоти з концентрацією $C(\text{HCl}) = 0,0506$ моль/дм³. На титрування надлишку кислоти використали $7,46 \text{ см}^3$ розчину натрійю гідроксиду з концентрацією $C(\text{NaOH}) = 0,0491$ моль/дм³. Розрахуйте масову частку білка в пшениці.



Приклади розв'язання задач.

Задача 1

В 1 кг води розчинили 60 г КОН; густина розчину становить 1,050 г/см³. Знайти: а) масову частку КОН; б) молярну концентрацію розчину; г) еквівалентну концентрацію розчину; д) титр розчину.

Розв'язання

1. Розраховуємо масову частку КОН:

$$\omega = \frac{m(\text{KOH})}{m(\text{р-ну})} \cdot 100 = \frac{60}{1000 + 60} \cdot 100 = 5,66\%, \quad 3.48$$

2. Розраховуємо молярну концентрацію розчину:

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{m(\text{KOH})}{M(\text{KOH})} = \frac{60}{56} = 1,07 \text{ моль}; \\ V(\text{р-ну}) &= \frac{m(\text{р-ну})}{\rho} = \frac{1060}{1,050} = 1009 \text{ см}^3; \\ C_M &= \frac{\nu}{V(\text{р-ну})} = \frac{1,07}{1,009} = 1,06 \text{ моль/дм}^3, \end{aligned} \quad 3.49$$

3. Розраховуємо еквівалентну концентрацію розчину:

$$\begin{aligned} E(\text{KOH}) &= M(\text{KOH}) = 56 \text{ г/моль}, \\ \text{тому, } C_M &= C = 1,06 \text{ моль/дм}^3. \end{aligned} \quad 3.50$$

4. Розраховуємо титр розчину:

$$T = \frac{m(\text{KOH})}{V(\text{р-ну})} = \frac{60}{1009} = 0,06 \text{ г/см}^3. \quad 3.51$$

Задача 2

Розрахувати наважку, яку треба зважити для приготування розчину NaNO₃ об'ємом 500 см³ з концентрацією C(NaNO₃) = 0,2 моль/дм³.

Розв'язання

Розраховуємо наважку NaNO₃, яку необхідно взяти для приготування заданого розчину:

$$m(\text{NaNO}_3) = C \cdot V(\text{р-ну}) \cdot M(\text{NaNO}_3) = 0,2 \cdot 0,5 \cdot 84,99 = 8,5\text{г}. \quad 3.52$$

Задача 3

На титрування 42 см³ H₂SO₄ використали 14 см³ NaOH з концентрацією C(NaOH) = 0,3 моль/дм³. Розрахуйте еквівалентну концентрацію розчину H₂SO₄.

Розв'язання

Виходячи із закону еквівалентності, запишемо:

$$c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) = \frac{C(NaOH) \cdot V(NaOH)}{V(H_2SO_4)} = \frac{0,3 \cdot 14}{42} = 0,1 \text{ моль/дм}^3. \quad 3.53$$

4. Спектрофотометричний аналіз

4.1. Загальні положення

□ **Основні наукові поняття розділу та ключові слова:** абсорбційна спектроскопія, монохроматичне випромінювання, Закон Бугера-Ламберта-Бера, молярний коефіцієнт поглинання, пропускання світла, поглинання світла, спектр поглинання, фотометричні методи дослідження, спектрофотометричні методи дослідження, кювети, фільтри світла, монохроматор.

□ **Абсорбційна спектроскопія** – фізико-хімічний метод дослідження, який базується на вимірюванні зменшення інтенсивності випромінювання, яке пройшло крізь досліджувану речовину. Абсорбційні методи класифікуються за типом електромагнітного випромінювання, що використовується: рентгенівське, ультрафіолетове (УФ), випромінювання видимого, інфрачервоного, мікрохвильового та радіочастотного діапазонів. Більш детально розглянемо фотометричні та спектрофотометричні методи, які пов'язані з поглинанням монохроматичного випромінювання видимої частини (довжина хвилі випромінювання (λ = 400–800 нм) та близького УФ (λ = 200–400 нм) спектральних діапазону. **Монохроматичне випромінювання** – випромінювання з певною довжиною хвилі.

Багато речовин та їх розчини мають певне забарвлення, яке пов'язане з вибірконим поглинанням світла іонами чи молекулами. Наприклад, розчини, що містять Cu²⁺ та комплекси [Cu(NH₃)₄]²⁺, мають блакитне та синє забарвлення, відповідно розчини з Ni²⁺ – яскраво-зелене забарвлення, сполуки, до складу яких входить Co²⁺, характеризуються насичено рожевим забарвленням, речовини та їх

розчини з Cr^{3+} можна впізнати за темно-зеленим кольором, розчини, що містять CrO_4^{2-} , MnO_4^- мають відповідно помаранчеве та малинове забарвлення.

При проходженні монохроматичного випромінювання крізь розчин, який містить забарвлену сполуку, спостерігається зменшення інтенсивності випромінювання. Зменшення інтенсивності випромінювання прямо пропорційно залежить від концентрації поглинальної речовини та довжини шляху рідини, крізь який проходить промінь. Така залежність описується **закон Бугера-Ламберта-Бера**:

$$A_\lambda = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon_\lambda \cdot C_M \cdot l, \quad 4.1$$

де A_λ – оптична густина розчину на довжині хвилі λ ;

I_0 – інтенсивність світлового потоку з довжиною хвилі λ ,

що падає на зразок;

I – інтенсивність світлового потоку після проходження l см розчину;

l – довжина шару, що поглинає світло, см;

C_M – молярна концентрація речовини, що поглинає світло, моль/дм³;

ε_λ – молярний коефіцієнт поглинання, л/(моль·см).

★ Закон Бугера-Ламберта-Бера виконується, якщо:

- промінь випромінювання монохроматичний і плоскопаралельний;
- частинки, що поглинають світло, є стабільними, тобто мають невеликий ступінь дисоціації, не взаємодіють між собою та з іншими компонентами системи з утворенням асоціатів, а також майже не адсорбуються на скляних поверхнях хімічного посуду.

Порушення цих умов призводить до відхилення від основного закону світлопоглинання, тобто призводить до відхилення від лінійності. Тому для проведення фотометричних кількісних визначень використовують розчини забарвлених сполук, які не здатні до асоціації та дисоціації з концентрацією меншою ніж 0,01 моль/дм³.

Фізичний смисл **молярного коефіцієнта поглинання** (ε_λ) – оптична густина розчину, який містить забарвлену речовину з концентрацією 1 моль/л при довжині шару, що поглинає світло 1 см. Молярний коефіцієнт поглинання має сталі значення для кожної забарвленої сполуки і залежить від природи поглинальної речовини, середовища,

в якому вона знаходиться, і довжини хвилі випромінювання. Так, для аквакомплексів купруму $\varepsilon = 10$, для аміакатів купруму $\varepsilon = 4 \cdot 10^2$, а для деяких комплексних сполук купруму з органічними лігандами ε може приймати значення $10^4 - 10^5$ дм³/моль·см. Чим більше значення ε_λ , тим більш «забарвлена речовина», тим менша похибка вимірювання.

Відношення інтенсивності світлового потоку після проходження поглинального розчину до інтенсивності світлового потоку з довжиною хвилі λ , що падає на зразок, має назву **пропускання** (T):

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad 4.2$$

де T – пропускання розчину;

I_0 – інтенсивність світлового потоку з довжиною хвилі λ , що падає на зразок;

I – інтенсивність світлового потоку після проходження l см поглинального розчину.

Між оптичною густиною та пропусканням існує співвідношення:

$$A_\lambda = -\lg T. \quad 4.3$$

Якщо пропусканням вимірюється у відсотках, тоді:

$$A_\lambda = -\lg(T \cdot 100) = 2 - \lg T. \quad 4.4$$

Кожна забарвлена сполука характеризується власним спектром поглинання. **Спектр поглинання** – співвідношення між оптичною густиною та довжиною хвилі випромінювання, що має вид графіка (наприклад, рис. 10). Кожен спектр поглинання має свій максимум, що залежить від власного забарвлення сполуки. Для зменшення похибки вимірювання в кількісних дослідженнях використовують довжину хвилі, що відповідає максимальній оптичній густині.

Фотометричні та спектрофотометричні методи дослідження відносять до інструментальних фізико-хімічних методів аналізу. Для фотометричних вимірювань використовують фотоелектроколориметри, а для спектрофотометрії – спектрофотометри.

Фотоелектроколориметри та спектрофотометри мають спільні складові:

1. Джерело випромінювання. Як джерело випромінювання найчастіше використовують вольфрамкові лампи.

2. Пристрій для виділення певної довжини хвилі.

3. **Кювети** – скляні комірки для вимірювання оптичної густини розчину, що мають вигляд відкритого паралелепіпеда зі строго паралельними гранями. Використовують завжди пару кювет однакової довжини. Довжина шару розчину, що поглинає, приймається рівною довжині кювети. Найбільш розповсюджені кювети довжиною 1, 5, 10 см.

★ Для отримання достовірних та відтворених результатів вимірювання необхідно виконувати такі правила користування кюветами:

- Завжди використовувати лише чисті кювети.

- При роботі необхідно тримати кювети за паралельні грані, крізь які не буде проходити світловий потік.

- Наливати розчин, що досліджується, треба лише до позначки на грані. Більший чи менший рівень рідини в кюветі буде призводити до суттєвих похибок аналізу.

- Відбитки пальців, жир та інші забруднення суттєво змінюють поглинальну здатність розчину. Тому обов'язково треба звільнити грані кювети від бруду та крапель рідини за допомогою фільтрувального паперу до та після використання.

- Забороняється висушувати кювети в сушильній шафі або за допомогою полум'я, тому що це може призвести до їх механічного пошкодження чи зміни довжини.

4. Детектори випромінювання використовуються для перетворення енергії випромінювання в електричну енергію. Детектор повинен реагувати на випромінювання в широкому діапазоні довжини хвиль, швидко відкликатися на сигнал та бути здатним розпізнати випромінювання маленької інтенсивності.

5. Крім того, до складу фотометрів входить система лінз, дзеркал та щілин, яка дозволяє спрямовувати випромінювання від пристрою, що виділяє певну довжину хвилі на кювету з досліджуваною рідиною і далі на детектор.

Відмінність фотоелектроколориметрів від спектрофотометрів полягає в пристрої, що використовується для виділення певної частини випромінювання, тобто для його монохроматизації. У фотоелектроколориметрах використовують **фільтри світла**, які здатні до поглинання більшої частини спектра і пропускають відносно відокремлену частину світлових хвиль з певною довжиною.

Фільтр світла повинен мати забарвлення, додаткове до забарвлення розчину, що аналізується. Приблизно фільтри світла обирають за такою схемою:

Забарвлення розчину:

Синє
Синьо-зелене
Жовто-зелене
Жовте
Червоне

Забарвлення фільтру світла:

Жовто-зелене
Червоне
Фіолетове
Синє
Зелене

Більш точно фільтр світла обирають шляхом серії дослідів. Правильний вибір фільтра світла має велике значення для результатів вимірювання.

В спектрофотометрах використовують *монохроматори* – більш складні пристрої, які дозволяють виділити окрему довжину хвилі та безперервно її змінювати. Використання монохроматорів дозволяє точно виділити довжину хвилі випромінювання, яка відповідає максимуму оптичної густини в спектрі поглинання, що дає змогу підвищити достовірність результатів вимірювання, точно знімати спектр поглинання речовини. Крім того, спектрофотометри дають змогу проводити інші складні наукові дослідження, пов'язані зі зміною спектра поглинання компонента у зв'язку з асоціацією або утворенням нових сполук.

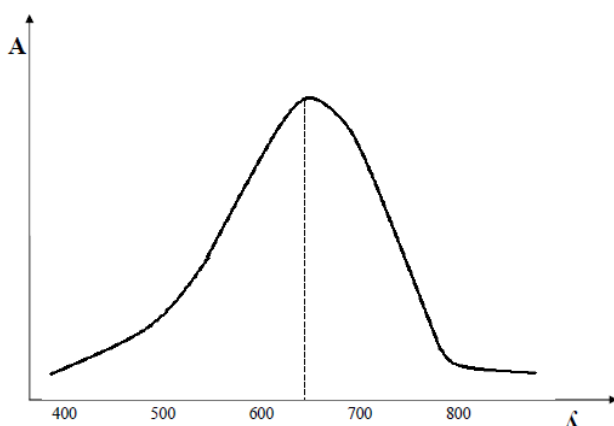


Рис. 10. Спектр поглинання комплексу $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2-}$

Для розрахунків у спектральних методах дослідження використовують:

1. *Графічний метод*, який базується на використанні калібрувального графіка залежності оптичної густини від концентрації. Для цього готують серію стандартних розчинів

речовини, що досліджується, з відомою концентрацією. При цьому концентрація речовини в досліджуваному об'єкті повинна лежати в межах концентрацій калібрувального графіка. В іншому разі проводять серію розведень об'єкта, що досліджується, які враховують при остаточних розрахунках. Вимірюють оптичну густину розчину, що досліджується, та за калібрувальним графіком визначають концентрацію речовини. Треба запам'ятати, що при використанні цього методу дослідження усі операції, які проводяться при вимірюванні оптичної густини досліджуваного розчину, повинні збігатися з операціями при встановленні калібрувальної залежності (порядок та час додавання реактивів, час і температура вимірювання, довжина кювети, довжина хвилі випромінювання).

2. У разі, якщо оптична густина розчину, що досліджується, підпорядковується закону Бугера-Ламберта-Бера, готують тільки два розчини: *еталонний*, з відомою концентрацією C_e , та розчин, що досліджується, з концентрацією C_x . За результатами вимірювання проводять відповідні розрахунки за формулою:

$$C_x = \frac{A_x \cdot C_e}{A_e}, \quad 4.5$$

де C_x – концентрація розчину, що досліджується, моль/дм³;

C_e – концентрація еталонного розчину, моль/дм³;

A_x – оптична густина розчину, що аналізується;

A_e – оптична густина еталонного розчину.

3. Розрахунок концентрації речовини з *використанням відомого коефіцієнта поглинання*. В цьому разі вимірюють лише оптичну густину розчину, що досліджується, на певній довжині хвилі, та враховуючи ε_λ та довжину кювети, розраховують концентрацію:

$$C_x = \frac{A_\lambda}{\varepsilon_\lambda \cdot l}, \quad 4.6$$

де C_x – концентрація розчину, що досліджується, моль/дм³;

A_λ – оптична густина розчину при хвилі поглинання λ ;

ε_λ – молярний коефіцієнт поглинання розчину при хвилі поглинання λ ;

l – довжина шару поглинання, см.

☀ *Переваги абсорбційних методів кількісного аналізу:*

1. Широка галузь застосування. Багато органічних та неорганічних сполук поглинають випромінювання видимого та ультрафіолетового діапазонів, що дає змогу їх кількісного визначення абсорбційними методами. Крім того, багато речовин, які не поглинають в зазначених діапазонах за допомогою хімічних перетворень можна перевести в речовини, що мають таку здатність.

2. Висока чутливість абсорбційних методів визначення пов'язана з великими значеннями ϵ_{λ} (10 000 – 40 000) для багатьох забарвлених речовин, що дозволяє визначати концентрації в межах 10^{-4} – 10^{-5} моль/дм³ (іноді межа визначення може становити 10^{-6} – 10^{-7} моль/дм³).

3. Висока селективність фотометричних визначень полягає в можливості вибору інтервалу довжини хвиль, в якому поглинає лише той компонент проби, що визначається.

4. Висока точність визначення. Відносна похибка визначення концентрацій компонентів абсорбційними методами становить 1–3 %.

5. Легкість і зручність у виконанні таких досліджень пов'язана з використанням сучасних приладів. Цей метод дослідження можна автоматизувати при проведенні серійних аналізів, що дуже важливо при безперервному контролі промислових процесів, а також забруднень повітря, ґрунту та води.

4.2. Лабораторна робота № 10

Фотоколориметричне визначення вмісту Купруму в розчині

☐ Визначення концентрації іонів Cu^{2+} в розчинах має велике значення у зв'язку з використанням сполук міді в сільському господарстві в ролі ядохімікатів та мікродобрив і токсичності стічних вод їх виробництва.

Фотометричне визначення полягає у вимірюванні оптичної густини розчинів на довжині хвилі $\lambda = 640$ нм або з використанням червоного фільтра світла, що відповідає синьому кольору сполук купруму. Розрахунок вмісту Cu^{2+} проводять графічним методом з використанням калібрувального графіка. Рівняння реакції, на якій базується вимірювання, має вигляд:



Реактиви:

- концентрований розчин амоніаку;
- концентрований розчин H_2SO_4 ($\omega = 98 \%$, $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$);
- купрум (II) сульфат пентогідрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч);
- дистильована вода.

Посуд та пристосування:

- 6 мірних колб ємкістю 50 см^3 ;
- мірна колба на 1000 см^3 ;
- піпетки Мора на 5 (3 шт.) та 10 см^3 (2 шт.);
- мірний циліндр на 25 см^3 ;
- лійка діаметром $35\text{--}55 \text{ мм}$;
- смужки фільтрувального паперу;
- фотоелектроколориметр КФК-2;
- кювети з довжиною поглинального шару 10 мм (2 шт.).

Приготування розчину амоніаку

1. Приготувати розведений розчин амоніаку (1:3). Для цього в мірний циліндр налити 15 см^3 дистильованої води та додати 5 см^3 концентрованого розчину амоніаку.

2. 20 см^3 розчину амоніаку (1:3) перенести в мірну колбу місткістю 100 см^3 , додати 1 краплю концентрованої сульфатної кислоти і довести дистильованою водою до позначки.

Приготування стандартного розчину Cu^{2+}

1. На аналітичних терезах зважити $3,927 \pm 0,002 \text{ г}$ хімічно чистого $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

2. Наважку кількісно перенести за допомогою лійки в мірну колбу місткістю 1000 см^3 . Залишки наважки змити зі склянки дистильованою водою.

3. Розчинити наважку, додавши приблизно $200\text{--}300 \text{ см}^3$ дистильованої води.

4. Щоб запобігти гідролізу CuSO_4 , треба додати 5 см^3 концентрованої сульфатної кислоти.

5. Довести дистильованою водою розчин до позначки та ретельно перемішати. 1 мл такого розчину містить 1 мг іону Cu^{2+} .

Хід роботи

1. Лабораторний посуд перед початком роботи ретельно промити водопровідною, потім дистильованою водою.

2. Приготування розчинів для побудови калібрувального графіка:

- у шість мірних колб місткістю 50 см^3 відміряти за допомогою піпеток 5, 10, 15, 20 та 25 см^3 стандартного розчину купруму сульфату. Також готують розчин, що не містить іонів Cu^{2+} . Такий розчин має назву *холостий розчин*, його використовують для оцінки чистоти реактивів, крім того, таким чином можна оцінити фоновий вплив реактивів, які не мають забарвлення. Оптична густина холостого розчину повинна знаходитись в межах $0,005\text{--}0,020$ од. (\bar{A}_0).

- в кожену пробірку додати 10 см^3 розчину амоніаку.

- довести об'єм рідини в колбах дистильованою водою до позначки і ретельно перемішати.

3. Виміряти оптичну густина розчинів за допомогою КФК-2:

- підготувати прилад згідно з інструкцією до використання;

- заповнити кювету розчином з найменшою концентрацією Cu^{2+} , починаючи з холостого розчину.

- у другу кювету налити дистильованої води (розчин порівняння);

- розташувати кювети в кюветному відділенні згідно з інструкцією: поодаль розчин порівняння, ближче – розчин, що досліджується.

- закрити кюветне відділення і тричі виміряти оптичну густина.

Результати вимірювання внести до табл. 4.1.

- таким самим методом виміряти оптичну густина всіх калібрувальних розчинів.

4. Розрахувати середнє значення оптичної густини кожного розчину за результатами трьох вимірювань (\bar{A}).

5. Враховуючи оптичну густина холостого розчину ($\bar{A} - \bar{A}_0$), побудувати калібрувальний графік. На осі абсцис відкласти значення концентрації розчинів, а відповідні їм значення оптичної густини – на осі ординат, і провести пряму лінію на середній відстані від усіх точок.

6. Визначити вміст Cu^{2+} в невідомому розчині:

- Отримати у лаборанта пробірку з невідомою кількістю розчину, що містить Cu^{2+} .

- Додати 10 мл розведеного розчину амоніаку (1:3).

- Довести об'єм рідини в колбі до позначки дистильованою водою та ретельно перемішати.

- Виміряти тричі оптичну густина отриманого розчину.

- Розрахувати середнє значення оптичної густини з урахуванням оптичної густини холостого розчину.

- За допомогою калібрувального графіка та розрахованої оптичної густини знайти концентрацію Cu^{2+} в мг/см^3 .

- Дізнатися у лаборанта дійсний вміст Cu^{2+} . Розрахувати абсолютну та відносну похибки дослідження.

Таблиця 4.1

 **Результати вимірювання оптичної густини розчинів, що містять Cu^{2+}**

Номер колби	V(CuSO_4) см^3	T(CuSO_4)	A			\bar{A}	$\bar{A} - \bar{A}_0$
			A ₁	A ₂	A ₃		
1							
2	5	0,1					
3	10	1,0					
4	15	1,5					
5	20	2,0					
6	25	2,5					



4.3. Запитання до колоквиуму та задачі із спектрофотометричного методу аналізу

1. На чому базуються фізичні та фізико-хімічні методи дослідження?
2. Дайте визначення абсорбційної спектроскопії.
3. Який хвильовий діапазон використовують при проведенні спектрофотометричних досліджень?
4. Що є спільного та чим відрізняються фотоколориметри від спектрофотометрів?
5. Дайте визначення монохроматичного випромінювання.
6. Назвіть основні правила користування кюветами.
7. Сформулюйте закон Бугера-Ламберта-Бера.
8. Які методи використовують для розрахунку в спектральному аналізі?
9. Що таке молярний коефіцієнт поглинання?
10. Дайте визначення спектра поглинання.
11. Які сполуки можна використовувати для спектрофотометричних досліджень?
12. Переведіть результати вимірювання пропускання в оптичну густину, якщо T: а) 19,4 %, б) 0,863, в) 27,2 %, г) 4,51 %, д) 0,101, е) 79,8 %.

13. Враховуючи табличні дані, розрахуйте значення величин, яким відповідають вільні комірки.

Оптична густина, A_λ	Молярний коефіцієнт поглинання, ε_λ (дм ³ /моль·см)	Довжина шару, що поглинає, см	Концентрація речовини, що поглинає
0,54	?	1	$3,64 \cdot 10^{-5}$ моль/дм ³
?	36888	2	6,51 мкг/см ³ (Mr = 200)
0,229	29600	?	$3,86 \cdot 10^{-5}$ моль/дм ³
0,477	41278	5	? моль/дм ³
0,581	42735	1	? мкг/см ³ (Mr = 254)

14. Пропускання розчину калій перманганату з концентрацією 4,48 мкг/см³ дорівнює 0,309 ($\lambda=520$ нм). Довжина шару, що поглинає світло, дорівнює 1 см. Розрахуйте молярний коефіцієнт поглинання KMnO₄.

15. Розрахуйте вміст Купруму (%) в 10 г зразка, якщо оптична густина розчину (1 г зразка розчинили в колбі на 100 см³) в кюветі з довжиною шару, що поглинає, 3см дорівнює 0,675, $\varepsilon = 4,5 \cdot 10^4$ дм³/моль·см.

16. Пропускання розчину з концентрацією $3,75 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ було виміряне при $\lambda = 480$ нм у кюветі з довжиною поглинального шару 1,5 см і становило 39,6 %. Розрахуйте молярний коефіцієнт поглинання цієї речовини.



Приклади розв'язання задач.

Задача 1

Пропускання розчину деякої органічної сполуки з концентрацією $C_M = 3,2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ в кюветі з довжиною поглинального шару 1 см при $\lambda = 540$ нм становить 27%. Розрахуйте молярний коефіцієнт поглинання цієї речовини.



Розв'язання

Для розрахунку ε використовуємо закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot C_M \cdot l, \text{ та співвідношення } A_\lambda = -\lg(T \cdot 100) = 2 - \lg T.$$

$$\varepsilon_\lambda = \frac{A_\lambda}{C_M \cdot l} = \frac{2 - \lg T}{C_M \cdot l} = \frac{2 - \lg 27}{3,2 \cdot 10^{-5} \cdot 1} = 1,78 \cdot 10^4, \quad 4.8$$

5. Електрохімічні методи аналізу

□ **Основні наукові поняття розділу та ключові слова:** електрохімічні методи, електрогравіметричний аналіз, кулонометрія, вольтамперометрія, полярограма, електрохімічні методи, електрогравіметричний аналіз, кулонометрія, вольтамперометрія, полярограма, потенціометричний аналіз, гальванічний елемент, електрод, електродний потенціал, ЕРС гальванічного елемента, електрод порівняння, індикаторний електрод, стандартний електродний потенціал електрода, іонселективний електрод, діапазон визначення електрода, завадні іони, метод додавання, потенціометри, калібрування електрода, стрибок титрування, актуальна кислотність, обмінна кислотність, скляний електрод, нітратний електрод, буферні розчини.

□ В основі **електрохімічних методів** є процеси на електродах або в міжелектродному просторі при виникненні потенціалу або при пропусканні електричного струму крізь розчин. Серед електрохімічних методів виділяють:

- **Електрогравіметричний аналіз** використовується для гравіметричного визначення металів. Суть методу полягає в тому, що метал, який досліджується, кількісно відновлюють (реакціями електролізу) на попередньо зваженому платиновому електроді. За різницею мас електрода після та до експерименту визначають масу металу.

- **Кулонометрія** – група методів, що ґрунтується на вимірюванні кількості струму, необхідного для електрохімічного перетворення речовини. Перевагами кулонометрії є те, що вимірювання можна проводити без попереднього калібрування приладу і стандартизації розчинів. Кулонометричні методи експресні та легко автоматизуються.

- **Вольтамперометричні** методи базуються на вивченні залежності струму від прикладеної напруги. Графічно таку залежність зображують у вигляді вольт-амперної кривої, яку ще називають **полярограмою**. Фактично кожний елемент селективно можна визначити вольтамперометричним методом. Крім того, цей метод використовують для визначення деяких функціональних груп органічних сполук.

- **Потенціометричний аналіз** – це електрохімічний метод, що ґрунтується на визначенні електрорушійної сили (ЕРС) гальванічного

елемента. Потенціометричний аналіз широко застосовується в лабораторіях контролю якості сировини та готової продукції сільськогосподарських та харчових виробництв (наприклад, визначення активності уреаз, визначення кислотного та перекисних чисел жирів), а також в біологічних та медичних дослідженнях. Тому розглянемо цей метод більш детально.

5.1. Потенціометричний аналіз

Потенціометричний аналіз переважно застосовують для аналізу речовин в іонному стані. Об'єктом дослідження в потенціометрії є розчини, здебільшого водні, які можуть містити тверді частинки, бути у вигляді емульсій або гелю. Тверді матеріали також можуть бути проаналізовані при наявності відповідної методики розчинення.

Гальванічний елемент – система, в межах якої відбувається електрична робота за рахунок хімічних процесів. Гальванічні елементи складаються з двох електродів. **Електрод** – метал, який помістили в розчин його солі. Стрибок потенціалу на межі між металом та розчином називають **електродним потенціалом** (E). **ЕРС гальванічного елемента** – різниця потенціалів електродів, що утворюють цей елемент:

$$E = E_n - E_{in}, \quad 5.1$$

де E – ЕРС гальванічного елемента, мВ;

E_n – потенціал електрода порівняння, мВ;

E_{in} – потенціал індикаторного електрода, мВ.

Одиниці виміру ЕРС – мілівольти (мВ).

Для потенціометричного аналізу використовують гальванічні елементи, що складаються з індикаторного електрода та електрода порівняння. **Індикаторний електрод** – електрод, потенціал якого залежить від концентрації іона, що досліджується. Зазвичай розглядають оберненість потенціалу електрода до певного іона.

Електрод порівняння – електрод з відомим стійким електродним потенціалом, який не залежить від складу розчину, що досліджується. В ролі електрода порівняння дуже часто використовують хлораргентатний електрод – металевий дріт з нанесеним шаром аргентум хлориду, який занурено в насичений розчин калій хлориду:



або каломельний електрод – металевий ртутний дріт з нанесеним шаром каломелі (Hg_2Cl_2), що занурено в насичений розчин калій хлориду:



Потенціал електрода пов'язаний з концентрацією іонів, до яких він обернений рівнянням Нернста:

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg C_M(K^+),$$

$$E = E^0 - \frac{2,3RT}{nF} \lg C_M(A^-), \quad 5.4$$

де E – потенціал електрода, мВ;

E^0 – стандартний електродний потенціал цього електрода, мВ;

R – газова стала (8,31 Дж/моль \times К);

T – температура вимірювання, К;

n – кількість електронів, що беруть участь в електрохімічному процесі;

F – стала Фарадея (96500 Кл/моль);

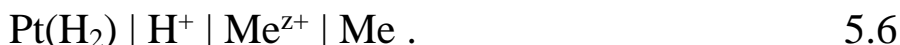
$C_M(K^+)$, $C_M(A^-)$ – концентрація катіона, аніона відповідно, моль/дм³.

При температурі 25 °С (298 К) рівняння Нернста має вигляд:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C(K^+),$$

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg C(A^-). \quad 5.5$$

Стандартний електродний потенціал електрода (E^0) – ЕРС гальванічного елемента, що складається з електрода, зануреного в розчин іонів, до яких він обернений, з концентрацією, рівною одиниці ($C(\text{Me}^{z+}) = 1$ моль/дм³), і стандартного водневого електрода:



Індикаторні електроди відрізняються видом носіїв електричного струму, що проходять крізь їх поверхню. Це можуть бути електрони або певного виду іони. Електроди з електронною провідністю використовують, щоб виміряти окислювальний потенціал системи. Наприклад, хінгідронний електрод: інертний (платиновий) електрод занурюють у розчин, що містить хінон ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), гідрохінон

(C₆H₄(OH)₂) та іон водню. Потенціал цього електрода залежить від концентрації цих трьох речовин.

Іонна провідність властива мембранним електродам, які широко застосовують у потенціометричних визначеннях. Їх висока селективність зумовлена тим, що мембрани проникливі лише для невеликої кількості близьких за розміром та властивостями іонів, тому **мембранні** електроди ще називають **іонселективними електродами**.

Розрізняють такі типи мембранних електродів (рис. 11):

1) з твердими мембранами (наприклад, F⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, SCN⁻, S²⁻, Ag⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺):

- гомогенні (кристалічні) – з активною речовиною моно- та полікристалів;

- гетерогенні – з активною речовиною, що рівномірно розподілена в інертному носії;

2) з рідкими мембранами – містять розчин електродно-активної речовини, що відокремлений від водяного розчину напівпроникливою мембраною (наприклад, NO₃⁻, CO₃²⁻, Ca²⁺, поверхнево-активні речовини);

3) з газочутливими мембранами (наприклад, CO₂, SO₂, H₂S, NH₃);

4) з біоспецифічними мембранами (ферментні, імуноферментні, бактеріальні, мікробні);

5) скляні електроди (наприклад, H⁺, NH₄⁺, Na⁺...).

★ При виборі індикаторного електрода треба враховувати такі фактори:

1. Параметри середовища, у якому відбуваються вимірювання:

1) діапазон концентрацій іона, який аналізується;

2) температура і діапазон її змін, якщо вона змінюється протягом вимірювання;

3) присутність іонів, що заважають – іонів, які можуть суттєво впливати на результат вимірювання внаслідок близькості свого заряду та розміру до параметрів іона, що досліджується.

4) наявність речовин, які можуть руйнувати поверхню електрода;

5) об'єм проби.

2. Методику аналізу.

3. Режим вимірювання – неперервні чи періодичні вимірювання.

4. Точність вимірювання.

5. Вимоги до вимірювальних приладів:

- 1) габаритні розміри електродів;
- 2) конфігурація електродів і форма мембрани;
- 3) довжина кабелю з'єднання і тип роз'єму.

Основною характеристикою індикаторного електрода є діапазон визначення. **Діапазон визначення електрода** – область електродної функції, у якій відхилення від лінійчастості не перевищують певного значення (приблизно 0,2 мВ). Причини виникнення відхилення від лінійчастості в області високих та низьких концентрацій іонів, які досліджуються, для різних електродів можуть бути різними. В ідеалі діапазон вимірювання електрода збігається з діапазоном можливих концентрацій певного іона. Якщо розчин, який аналізують, більш концентрований, ніж дозволяє діапазон визначення електрода, то його розводять дистильованою водою і цей етап враховують при остаточних розрахунках. У разі, якщо концентрація речовини перебуває на межі (або нижче) діапазона визначення, використовують **метод додавання**, який дозволяє штучно підвищити концентрацію розчину. Суть методу полягає в додаванні до розчину, який аналізують, точно вимірюваного об'єму розчину вимірюваної речовини з відомою концентрацією. Таким чином проводять два вимірювання, додаючи різні об'єми. За результатами цих вимірювань складають систему з двох рівнянь і знаходять концентрацію іону в розчині, що досліджується.

Для визначення ЕРС гальванічного елемента використовують компенсаційну схему: відома ЕРС стандартного елемента (постійного струму) врівноважує ЕРС гальванічного елемента, що вимірюється. Прилади, принцип роботи яких базується на використанні компенсаційної схеми для вимірювання різниці потенціалів, називають **потенціометрами**.

Потенціометричні методи підрозділяються на:

- пряму потенціометрію (іонометрію);
- потенціометричне титрування.

Пряма потенціометрія – полягає у встановленні концентрації іона за значенням ЕРС гальванічного елемента. Методика таких вимірювань полягає в порівнянні потенціала індикаторного електрода в розчині речовини, що досліджується, з потенціалом того ж електрода в стандартному розчині тієї ж самої речовини. Тобто, попередньо використовуючи розчини з відомою концентрацією

речовини, яка досліджується, **калібрують електрод** (знаходять справжнє значення $\frac{0,059}{n}$) – встановлюють залежність його потенціалу від концентрації потенціалоутворювального іона.

Переваги прямої потенціометрії:

1. При визначенні концентрація розчину не змінюється.
2. Можливість аналізувати малі об'єми розведених розчинів.
3. У зв'язку з тим, що індикаторні електроди чутливі щодо окремого компонента, немає необхідності проводити його попереднє виділення.
4. Можливість автоматизації методу з неперервним записом отриманих результатів.

Потенціометричне титрування ґрунтується на фіксації зміни ЕРС гальванічного елемента зі зміною концентрації певного іона. Біля точки еквівалентності відбувається стрімка зміна ЕРС. Стрімку зміну ЕРС у процесі потенціометричного титрування також називають **стрибком титрування**. Таким чином, стрибок титрування – індикатор точки еквівалентності.

Переваги потенціометричного титрування над класичними методами титрування з використанням індикаторів полягають:

1. Потенціометричне титрування дозволяє аналізувати розчини забарвлених та замулених речовин.
2. Можливість аналізу суміші речовин без попереднього виділення окремих компонентів.
3. Можливість більш точної фіксації кінцевої точки титрування і зменшення впливу людського чинника.

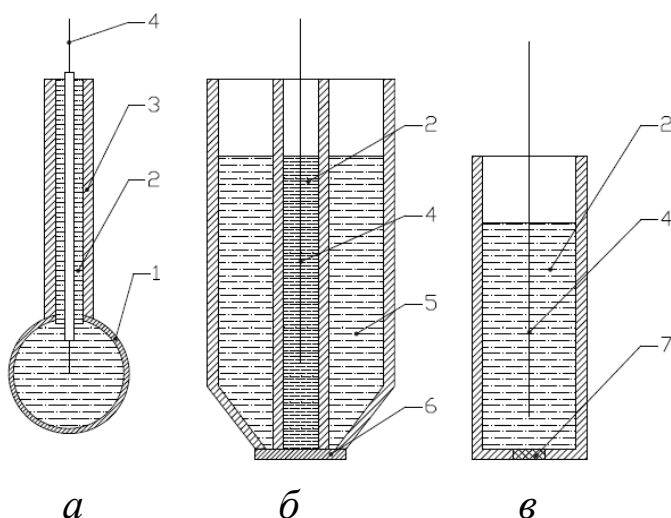


Рис. 11. Схеми скляного електроду (а) та іоноселективних електродів з рідкою (б) і твердою (в) мембраною:

1 – скляна мембрана, 2 – внутрішній розчин, 3 – скляна трубка, 4 – внутрішній електрод, 5 – рідкий іонообмінник, 6 – мембрана, насичена рідким іонообмінником, 7 – гомогенна або гетерогенна тверда мембрана.

5.2. Лабораторна робота № 11

Визначення обмінної кислотності ґрунтів

□ На перебіг багатьох реакцій у ґрунті, на фізіологічні та хіміко-технологічні процеси впливає концентрація іонів водню в розчині. Тому велике значення мають методи швидкого і точного визначення рН. Одним з таких методів визначення є метод прямої потенціометрії, що дозволяє визначити рН з точністю вище 0,1 од. рН. Крім того, потенціометрія дає змогу визначити рН замулених та забарвлених розчинів.

В агрохімічних лабораторіях визначають:

1. **Актуальну кислотність** – рН водної витяжки з ґрунту. Значення актуальної кислотності для того самого ґрунту може змінюватися протягом вегетаційного періоду.

2. **Обмінну кислотність** – рН витяжки з 1 н. розчину калій хлориду. Значення обмінної кислотності більш стабільне для того ж самого ґрунту.

За значенням обмінної кислотності ґрунти поділяють на:

- сильнокислі (рН = 3–4);
- кислі (рН = 4–5);
- слабокислі (рН = 5–6);
- нейтральні (рН = 7);
- слаболужні (рН = 7–8);
- лужні (рН = 8–9);
- сильнолужні (рН = 9–11).

Для вимірювання рН розчинів у ролі індикаторного електрода використовують **скляний електрод**, який відносять до іоноселективних електродів. Скляний електрод має вигляд (рис. 11) скляної трубки, яка завершується скляним шаром із спеціального виду скла. У скляну трубку вмонтовано допоміжний електрод, який занурено в розчин з постійним складом, що містить іон, стосовно до якого він обернений. Як допоміжний електрод використовують хлороаргентатний, або каломельний електрод, який занурено в розчин хлоридної кислоти. ЕРС ланцюга, що містить скляний електрод та електрод порівняння, має вигляд:

$$E = E^0 - \theta \cdot pH, \quad 5.7$$

де E – потенціал електрода, мВ;

E^0 – стандартний електродний потенціал цього електрода, мВ;

$$\theta = \frac{0,059}{1} \approx 0,059.$$

Схематично скляний електрод записують у вигляді:

$\text{Ag, AgCl} \mid \text{HCl} (0,1 \text{ моль/дм}^3) \mid \text{скло} \mid \text{H}^+$ (розчину, який досліджується).

Стандартний потенціал скляного електрода і його зміна з температурою зумовлюються типом внутрішнього електрода та сортом скла.

Якби внутрішня та зовнішня поверхня скляного електрода були однакові, то потенціал електрода зумовлювався б різницею рН розчинів з обох боків мембрани. Насправді це не так. Якщо ми складемо гальванічний елемент:

$\text{Ag, AgCl} \mid \text{HCl} (0,1 \text{ моль/дм}^3) \mid \text{скло} \mid \text{HCl} (0,1 \text{ моль/дм}^3) \mid \text{AgCl, Ag,}$

то його ЕРС не буде дорівнювати нулю – виникає **потенціал асиметрії**, який обумовлено різницею поверхневого натягу внутрішньої та зовнішньої поверхні скляної мембрани. Для скляного електрода в робочому стані потенціал асиметрії дорівнює приблизно $\pm 1-2$ мВ.

Перед використанням скляний електрод деякий час (1-2 доби) витримують в розчині хлоридної кислоти з концентрацією $C(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$. При цьому з поверхні скла виходять іони натрію та в невеликій кількості іони кальцію, на поверхні скла утворюється желеподібна плівка SiO_2 . Ця плівка діє як буферний розчин, що містить постійну кількість іонів H^+ . Підготовлений таким чином скляний електрод обернений до іонів водню.

Основним недоліком скляного електрода є те, що він дає лінійну залежність між потенціалом та рН лише в певній частині рН-діапазону (рис. 12). Цей рН-діапазон для кожного скляного електрода окремий.

У цей час широкого вжитку набули скляні електроди з металевою функцією. Якщо скляний електрод витримати деякий час в розчині NaCl або KCl $C = 0,1 \text{ моль/дм}^3$, то він стає оберненим до іона Na^+ або K^+ відповідно. Таким чином, скляний електрод стає катіонним натрієвим чи калієвим.

Реактиви:

- стандарт-титри для виготовлення зразкових буферних розчинів для рН-метрії з рН = 1,68; 4,01; 6,86; 9,18;
- сирий ґрунт;
- розчин калій хлориду $C(\text{KCl}) = 0,1$ моль/дм³;
- дистильована вода.

Посуд та пристосування:

- техніхімічні терези;
- мірна колба ємкістю 1000 см³;
- склянки для зберігання з темного скла на 1 000 см³;
- лійка діаметром 100–150 мм;
- смужки фільтрувального паперу;
- конічні колби ємкістю 100–150 см³ (3 шт.);
- гумові пробки;
- піпетка Мора на 20 см³;
- мірний циліндр на 50 см³;
- хімічний стакан на 250 см³;
- промивна склянка;
- скляна комірка для вимірювання ЕРС ;
- скляний електрод;
- хлор-аргентатний електрод порівняння;
- потенціометр.

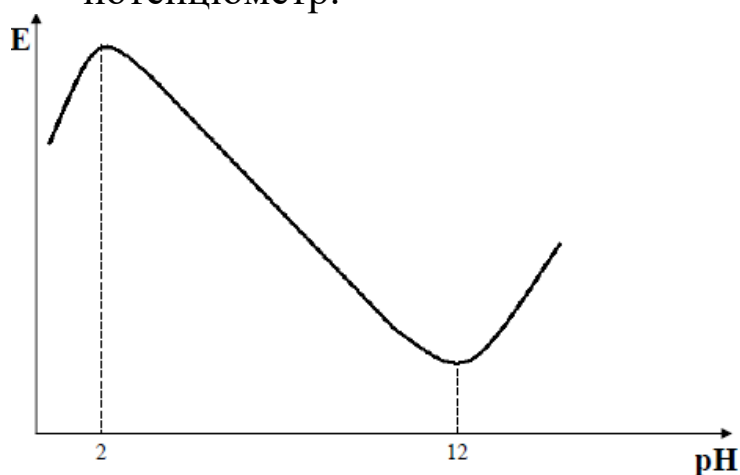


Рис. 12. Калібрувальний графік для скляного електрода

Буферні розчини – розчини з певною концентрацією водневих іонів, яка істотно не змінюється при розведенні, при додаванні певної кількості кислоти або лугу, що не перевищує певної границі. Буферні розчини двокомпонентні і зазвичай містять слабку кислоту та її сіль, яка утворена сильною основою (наприклад, ацетатний буферний розчин $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$), або слабку основу та її сіль, яка утворена сильною кислотою (наприклад, амоніачний буферний розчин $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$). Також це може бути певне співвідношення натрієвих солей фосфату і дігідрофосфату – буферні розчини з рН в діапазоні 4,8–8,0 та інші варіанти співвідношень сильних кислот і слабких органічних кислот і навпаки, сильних основ та слабких органічних кислот, що дозволяють охопити увесь діапазон рН.

Буферні розчини готують з попередньо розрахованих об'ємів компонентів. Існують також **фіксанали стандартних буферних розчинів** – скляні запаяні ампули, які містять точно зважені компоненти буферних розчинів. При розведенні вмісту фіксаналу в мірній колбі об'ємом 1 000 см³ отримуємо буферний розчин із значенням рН, яке зазначене на фіксаналі:

– рН = 1,68 – розчин калій тетраоксалату з концентрацією 0,05 моль/дм³ (фіксанал містить 12,7±0,01 г $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$);

– рН = 4,01 – розчин калій гідрофталату з концентрацією 0,05 моль/дм³ (фіксанал містить 10,21±0,01 г $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$);

– рН = 6,86 – розчин калію дігідрофосфату з концентрацією 0,025 моль/дм³, та розчин натрій гідрофосфату з концентрацією 0,025 моль/дм³ (фіксанал містить 3,40±0,01 г KH_2PO_4 та 3,55±0,01 г Na_2HPO_4);

– рН = 9,18 – розчин натрій тетраборату з концентрацією 0,01 моль/дм³ (фіксанал містить 3,81±0,01 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

Хід роботи

★1. Приготування буферних розчинів із стандарт-титрів:

- Ампулу ретельно вимити, зняти всі наліпки, змити всі написи, ополоснути дистильованою водою.

- У мірну колбу вставити лійку із скляним бойком.

- Розбити ампулу та кількісно за допомогою води з промивної склянки перенести вміст ампули в колбу.

- Ретельно змити залишки реактиву з лійки та бойка.

- Довести рідину в мірній колбі до позначки. Готуючи буферні розчини з рН, що дорівнює 6,86 та 9,18, використовують звільнену від CO_2 воду.

- Перемішати розчин.
- Відфільтрувати розчин від залишків скла в склянку для зберігання.

- Зберігати буферні розчини в герметичному скляному посуді. Термін зберігання фосфатного буферного розчину – два місяці, решти – три місяці.

2. Із середньої проби сирого ґрунту взяти три наважки масою $20 \pm 0,05$.

3. Наважки ґрунту перенести в конічні колби, за допомогою мірного циліндра додати 50 см^3 розчину калій хлориду $C(\text{KCl}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$.

4. Закрити колби гумовими пробками та залишити до наступного заняття.

5. За допомогою інструкції ознайомитися з правилами роботи на потенціометрі та з порядком проведення вимірювань.

6. Калібрування скляного електрода проводять використовуючи стандартні буферні розчини:

- попередньо готують скляний електрод до роботи;
- в комірку для вимірювання ЕРС наливають приблизно 20 см^3 буферного розчину;

- ополіскують скляний електрод і електрод порівняння дистильованою водою;

- дуже обережно, шматочками фільтрувального паперу знімають залишки води з електродів;

- занурюють електроди у буферний розчин, рН якого вимірюється, таким чином, щоб розчин повністю покривав кульку скляного електрода та «носик» електрода порівняння;

- проводять вимірювання ЕРС згідно з інструкцією до потенціометра. Результати вимірювання заносять у табл. 5.1;

- перед наступним вимірюванням комірку та електрод промивають і ополіскують дистильованою водою.

7. Обережно, не замулюючи осаду, за допомогою піпетки відібрати 20 см^3 витяжки та перенести в комірку для вимірювання.

8. Провести вимірювання ЕРС. Результати вимірювання внести в табл. 5.1.

9. Провести розрахунки значення рН сольової витяжки:

1) *Метод калібрувального графіка:*

- за результатами вимірювання ЕРС стандартних буферних розчинів побудувати калібрувальний графік: на осі абсцис відкладають рН розчину, на осі ординат – відповідне значення ЕРС;

- використовуючи знайдене значення ЕРС та побудований калібрувальний графік, знайти рН сольової витяжки;
- отримані результати внести в табл. 5.1.

2) *Розрахунковий метод:*

- використовуючи значення рН двох стандартних буферних розчинів та відповідне їм значення ЕРС, знайти справжнє значення θ та E^0 в рівнянні ЕРС за участю скляного електрода:

$$\theta = \frac{E_2 - E_1}{pH_2 - pH_1},$$

$$E^0 = E_1 - \theta \cdot pH, \quad 5.8$$

де pH_1 та pH_2 – значення рН буферних розчинів;
 E_1 та E_2 – відповідні їм ЕРС гальванічного елемента.

- за отриманими значеннями θ , E^0 та значенням ЕРС сольової витяжки розрахувати її значення рН:

$$pH = \frac{E - E^0}{\theta}. \quad 5.9$$

10. Порівняти отримані двома методами значення рН сольової витяжки.

11. Зробити висновок про виконану роботу.

Таблиця 5.1

 **Визначення ЕРС гальванічного елемента з участю буферних розчинів**

$pH_{p-ну}$	$E_1, мВ$	$E_2, мВ$	$E_3, мВ$	$\bar{E}, мВ$
1,68				
4,01				
6,86				
9,18				

5.3. Лабораторна робота № 12

Визначення кількості нітратів у ґрунті методом прямої потенціометрії

□ Для визначення нітратів методом прямої потенціометрії використовують гальванічний елемент, який складається з іоноселективного нітратного електрода та хлораргентатного електрода порівняння.

Нітратний електрод – іонселективний електрод з рідкою мембраною, який складається з нітрату кристалічного фіолетового VII, що розчинено у нітробензолі. Цей електрод можна використовувати для вимірювання NO_3^- -іонів у діапазоні концентрацій 10^{-1} – 10^{-5} моль/дм³ при рН = 4–7. Перед використанням нітратний електрод занурюють у розчин калій нітрату з концентрацією 10^{-4} моль/дм³ та витримують протягом доби.

Слід зазначити, що нітратні електроди можуть бути оберненими і до нітрит-іонів. При великій кількості NO_2^- їх вплив нівелюють додаванням сульфамінової кислоти.

Реактиви:

- розчин калій нітрату $C(\text{KNO}_3) = 0,1$ моль/дм³;
- розчин алюмокалієвого галуну ($\omega = 1\%$);
- сирий ґрунт;
- дистильована вода.

Посуд та пристосування:

- технохімічні терези;
- мірні колби на 100 см³ (4 шт.);
- смужки фільтрувального паперу;
- конічні колби ємкістю 100–150 см³ (6 шт.);
- скляна лійка діаметром 100–150 мм;
- фільтри (з маркуванням «біла стрічка»);
- гумові пробки;
- мірний циліндр на 50 см³;
- хімічний стакан на 250 см³;
- промивна склянка;
- скляна комірка для вимірювання ЕРС ;
- хлораргентатний електрод;
- нітратний електрод;
- потенціометр.

Хід роботи

1. У мірних колбах на 100 см^3 , використовуючи розчин алюмокалієвого галуну, послідовним розведенням приготувати калібрувальні розчини калій нітрату (табл. 5.2).

2. Із середньої проби сирого ґрунту взяти три наважки масою $20 \pm 0,05 \text{ г}$.

3. Наважки ґрунту перенести в конічні колби, за допомогою мірного циліндра додати 50 см^3 розчину алюмокалієвого галуну.

4. Закрити колби гумовими пробками та залишити на 30 хв, періодично перемішуючи.

5. Відфільтрувати отриману витяжку.

6. За допомогою інструкції ознайомитися з правилами роботи на потенціометрі та з порядком проведення вимірювань з використанням іонселективного мембранного електрода.

Таблиця 5.2



Приготування розчину KNO_3

$C^0(\text{KNO}_3)$, моль/дм ³	$V^0(\text{KNO}_3)$, дм ³	$C(\text{KNO}_3)$, моль/дм ³
$1 \cdot 10^{-1}$	-	$1 \cdot 10^{-1}$
$1 \cdot 10^{-1}$	10	$1 \cdot 10^{-2}$
$1 \cdot 10^{-2}$	10	$1 \cdot 10^{-3}$
$1 \cdot 10^{-3}$	10	$1 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-4}$	10	$1 \cdot 10^{-5}$

7. Попередньо підготувати нітратний електрод до роботи.

8. Побудувати калібрувальний графік:

- у комірку для вимірювання ЕРС вилити увесь перший калібрувальний розчин з найменшою концентрацією нітрат-іонів ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³);

- ополоснути нітратний електрод та електрод порівняння дистильованою водою;

- шматочками фільтрувального паперу, дуже обережно торкаючись мембрани, зняти залишки води з електродів;

- занурити електроди у калібрувальний розчин таким чином, щоб розчин повністю покривав «носик» хлораргентатного електрода та здіймався над мембраною нітратного електрода на 1 см;

- провести вимірювання ЕРС згідно з інструкцією до потенціометра. Результати вимірювання внести в табл. 5.3.

- розрахувати середнє значення ЕРС (\bar{E});
- перед наступним вимірюванням електроди промити, комірку заповнити новим калібрувальним розчином.
- вимити і висушити комірку для вимірювання.

★ Калібрування проводять послідовно, в порядку зростання концентрації калібрувальних розчинів.

9. Побудувати калібрувальний графік: на осі абсцис відкладають pNO_3 розчину, на осі ординат – відповідне значення \bar{E} ;

10. У комірку для вимірювання налити фільтрат першої витяжки, занурити електроди та виміряти ЕРС.

Таблиця 5.3



Визначення ЕРС гальванічного елемента за участю розчинів KNO_3

$C(KNO_3)$, моль/дм ³	pNO_3	E_1 , мВ	E_2 , мВ	E_3 , мВ	\bar{E} , мВ
$1 \cdot 10^{-1}$	1				
$1 \cdot 10^{-2}$	2				
$1 \cdot 10^{-3}$	3				
$1 \cdot 10^{-4}$	4				
$1 \cdot 10^{-5}$	5				

11. Результати вимірювання внести в таблицю. Розрахувати середнє значення ЕРС (\bar{E}).

12. Вимірювання повторити ще для двох фільтратів, що залишилися.

13. За допомогою калібрувального графіка знайти значення pNO_3 .

14. Перерахувати отримане значення pNO_3 в $C(NO_3^-)$:

$$C(NO_3^-) = 10^{-pNO_3}. \quad 5.10$$

15. Зробити висновок про проведену роботу.

5.4. Лабораторна робота № 13

Визначення концентрації натрій гідроксиду методом потенціометричного титрування

Потенціометричне титрування ґрунтується на вимірюванні зміни ЕРС у процесі титрування. Потенціал індикаторного електрода залежить від концентрації речовини, яка досліджується або від концентрації титранту. Як електрод порівняння частіше з усіх використовують хлораргентатний або каломельний електроди. При потенціометричному визначенні концентрації кислот або основ як індикаторний електрод використовують водневий, хінгдронний або скляний електроди. Точку еквівалентності встановлюють за різкою зміною ЕРС. Така різка зміна пов'язана зі стрімкою зміною концентрації іонів, що визначаються, поблизу точки еквівалентності.

Наприклад, при титруванні розчину HCl з концентрацією $C(\text{HCl}) = 0,01 \text{ моль/дм}^3$ розчином NaOH з такою ж самою концентрацією з використанням водневого електрода в ролі індикаторного ЕРС системи змінюється таким чином (табл. 5.4):

Таблиця 5.4

Потенціометричне титрування розчину HCl $C(\text{HCl}) = 0,01 \text{ моль/дм}^3$ розчином NaOH $C(\text{NaOH}) = 0,01 \text{ моль/дм}^3$

<i>моль – екв.(NaOH)</i>	0	0,9	0,99	0,999	1,0	1,001	1,01
<i>моль – екв.(HCl)</i>							
$C(\text{H}^+)$, моль/дм ³	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-7}	10^{-9}	10^{-10}
ЕРС, В	-0,118	-0,177	-0,236	-0,295	-0,413	-0,531	-0,590

Із даних таблиці можна побачити, що в інтервалі 0,99–1,01 зміна потенціалу дорівнює 0,354 В при загальній зміні 0,472 В.

У цей час у промислових та наукових лабораторіях широко застосовують пристрої, які отримали загальну назву титратор (рис. 13). Титратор дозволяє в декілька разів збільшити визначення методом потенціометричного титрування за рахунок автоматичного додавання титранту й автоматичної обробки отриманих даних. В основі методик потенціометричного титрування та обробки експериментальних даних з використанням титраторів є положення класичного

потенціометричного титрування, які ми розглянемо в цій лабораторній роботі.



Рис. 13. Титратор

Реактиви:

- стандартизований розчин HCl $C(\text{HCl}) = 0,01$ моль/дм³;
- розчин NaOH з невідомою концентрацією;
- дистильована вода.

Посуд та пристосування:

- мірна колба ємкістю 100 см³;
- піпетка Мора на 20 см³;
- бюретка на 25 см³;
- промивна склянка;
- лійка 35–55 мм;
- стакан на 50 см³;
- скляна комірка для вимірювання ЕРС ;
- скляний електрод;
- хлораргентатний електрод порівняння;
- магнітний змішувач;
- магнітна мішалка;
- потенціометр.

Хід роботи

1. За допомогою інструкції ознайомитися з правилами роботи на потенціометрі та з порядком проведення вимірювань.
2. Підготувати скляний електрод до роботи.
3. Зібрати гальванічний елемент зі скляного електрода та хлораргентатного електрода порівняння.
4. Підготувати для дослідження розчин NaOH.
5. У скляну комірку для вимірювання ЕРС відібрати 20 см³ попередньо підготованого розчину NaOH та помістити туди магнітну мішалку.
6. Комірку розмістити на магнітному змішувачі.
7. Ополоснути скляний електрод та електрод порівняння дистильованою водою.
8. Шматочками фільтрувального паперу дуже обережно зняти залишки води з електродів.
9. Занурити електроди у комірку таким чином, щоб розчин повністю покривав кульку скляного електрода та «носик» хлораргентатного електрода.
10. Промити й заповнити бюретку HCl.
11. Носик бюретки розташувати в одному з отворів комірки таким чином, щоб він розташовувався на відстані 3–4 см від розчину NaOH.
12. Провести орієнтовне титрування для встановлення кількості титранту, що приблизно відповідає точці еквівалентності:
 - з бюретки додавати по 1 см³ розчину HCl;
 - після кожного додавання провести вимірювання ЕРС згідно з інструкцією до потенціометра (ЕРС не повинне змінюватися більше ніж на 2–3 мВ). Результати вимірювання внести в табл. 5.5;
 - титрування продовжувати до тих пір, доки зміна ЕРС (ΔE) не набуде максимального значення, а при подальшому додаванні титранту ΔE знову прийме мінімальне значення;
 - відмітити об'єм доданого титранту, при якому відбулася максимальна зміна ЕРС.

Таблиця 5.5

 Результати орієнтовного титрування розчину NaOH розчином HCl

$V_1(\text{HCl}), \text{cm}^3$	E, mV	$\Delta E, \text{mV}$

13. Провести точне титрування:

- у виміту й суху комірку для вимірювання відібрати 20 см³ розчину NaOH, що досліджується;
- занурити попередньо промиті дистильованою водою індикаторний електрод та електрод порівняння та помістити туди магнітну мішалку;
- комірку розмістити на магнітному змішувачі;
- у бюретку додати HCl до нульової відмітки та опустити її носик у комірку для титрування таким чином, щоб він розташувався на відстані 3–4 см від розчину NaOH;
- з бюретки до розчину, який титрується, додати титранту на 1 см³ менше об'єму, при якому відбулася стрімка зміна ЕРС;
- виміряти значення ЕРС згідно з інструкцією до потенціометра (ЕРС не повинне змінюватися більше ніж на 2–3 мВ). Результати вимірювання внести в табл. 5.6.
- продовжувати титрування, додаючи лише по 0,1 см³ розчину HCl;
- після стрибка ЕРС титрування провести до моменту, коли ΔE знову не прийме мінімального значення. Таких точок титрування після стрибка ЕРС повинно бути 3–5.

Таблиця 5.6



Результати точного титрування розчину NaOH розчином HCl

$V_2(\text{HCl}), \text{ см}^3$	$E, \text{ мВ}$	$\Delta E, \text{ мВ}$	ΔV_2	$\frac{\Delta E}{\Delta V_2}$

14. Об'єм розчину титранту, який відповідає точці еквівалентності, знаходять за допомогою графіка, який будують у координатах $\frac{\Delta E}{\Delta V_2}$ – V_2 . Об'єм титранту в точці еквівалентності ($V_{T.E.}$) дорівнює об'єму, що відповідає перегину на графіку (рис. 14).

15. Концентрацію NaOH розраховують за формулою:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{V_{T.E.} \cdot V_K \cdot C(\text{HCl})}{V}, \quad 5.13$$

- де $V_{T.E.}$ – об'єм HCl, що відповідає точці еквівалентності, дм³;
- V_K – об'єм розчину NaOH в колбі, дм³;
- V – об'єм розчину NaOH, який взяли для титрування, дм³;
- $C(\text{NaOH})$ – концентрація натрій гідроксиду, моль/дм³
- $C(\text{HCl})$ – концентрація хлоридної кислоти, моль/дм³.

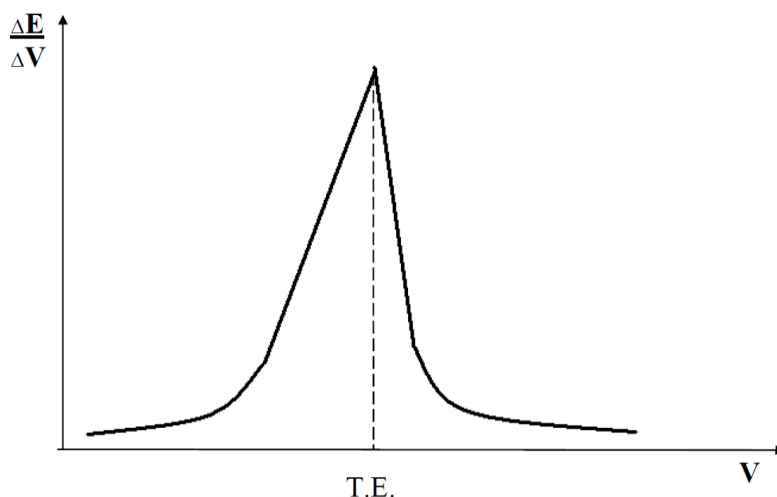


Рис 14. Графік для розрахунку точки еквівалентності при потенціометричному титруванні

↪ 5.5. Запитання до колоквиуму та задачі із електрохімічних методів аналізу

1. Дайте визначення електрохімічних методів аналізу.
2. На чому ґрунтуються вольтамперометричні, електрогравіметричні, потенціометричні, кулонометричні визначення.
3. Із чого складається гальванічний елемент?
4. Що таке ЕРС гальванічного елемента?
5. Дайте визначення індикаторного електрода та електрода порівняння.
6. Наведіть класифікацію мембранних електродів.
7. Пряма потенціометрія. Її переваги.
8. Принцип потенціометричного титрування.
9. Склад та підготовка до роботи скляного електрода.
10. Як скляний електрод зробити оберненим до іонів певного металу?
11. Буферні розчини. Компоненти буферних розчинів.
12. Приготування буферних розчинів зі стандарт-титрів.
13. Методи розрахунку результатів у прямій потенціометрії.
14. Основні етапи проведення потенціометричного титрування.
15. Розрахунок точки еквівалентності в потенціометричному титруванні.

16. Розрахуйте електродний потенціал цинкового електрода, який занурено в розчин з концентрацією $C(\text{Zn}^{2+}) = 0,1$ моль/дм³.

17. Гальванічний елемент складається з аргентатного електрода, який занурено в розчин AgNO_3 з концентрацією $C(\text{AgNO}_3) = 1$ моль/дм³ і стандартного водневого електрода. Розрахуйте ЕРС цього елемента.

18. Розрахуйте електродні потенціали магнію в розчинах його солі при концентрації іону $C(\text{Mg}^{2+}) = 0,1$ моль/дм³, $0,01$ моль/дм³, $0,001$ моль/дм³.

19. Розрахуйте потенціал водневого електрода, зануреного: в дистильовану воду; в розчин із рН = 3,5; в розчин із рН = 10,7.

20. Потенціал водневого електрода в деякому розчині дорівнює - 118 мВ. Розрахуйте концентрацію іонів гідрогену в цьому розчині.

21. ЕРС гальванічного елемента, який складається зі стандартного водневого та плюмбумового електрода, який занурено в розчин з концентрацією Pb^{2+} 1 моль/дм³, дорівнює 126 мВ. Чому дорівнює потенціал плюмбумового електрода? Скласти схему елемента.

22. У наважці сплаву масою 1,2500 г методом потенціометричного титрування визначали вміст Хрому. При розчиненні сплаву Хром перевели в хромову кислоту (H_2CrO_4). Як титрант використали розчин ферум (II) сульфат з концентрацією $T(\text{FeSO}_4) = 0,005020$ г/см³. Розрахуйте масову частку хрому в сплаві. Результати потенціометричного титрування наведені в таблиці:

$V(\text{FeSO}_4), \text{ см}^3$	Е, мВ	$V(\text{FeSO}_4), \text{ см}^3$	Е, мВ
5	600	14	855
6	610	15	915
7	620	15,2	935
8	635	15,3	956
9	665	15,4	977
10	690	15,5	982
11	725	16,0	990
12	765	17,0	995
13	805	20,0	997



Приклади розв'язання задач

Задача 1

Розрахуйте ЕРС гальванічного елемента, який складається з стандартного водневого електрода та купрумівового електрода, який занурено в розчин CuSO_4 , що містить 1,5955 г CuSO_4 в 1000 cm^3 розчину.

Розв'язання

Гальванічний елемент має вигляд:



E^0 купрумівового електрода має додатне значення +0,337 В. У цьому разі в гальванічному елементі відбувається реакція:



ЕРС цього гальванічного елемента:

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2}. \quad 5.16$$

Потенціал стандартного водневого електрода дорівнює нулю, тоді ЕРС гальванічного елемента залежить від потенціалу купрумівового електрода:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0,059}{2} \lg C(\text{Cu}^{2+}). \quad 5.17$$

Розрахуємо молярну концентрацію розчину CuSO_4 :

$$C(\text{CuSO}_4) = \frac{m(\text{CuSO}_4)}{M(\text{CuSO}_4)} = \frac{1,5955}{159,55} = 0,01 \text{ моль/дм}^3.$$
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,337 + 0,0295 \lg 0,01 = 0,337 - 0,058 = 0,279 \text{ мВ}. \quad 5.18$$

Задача 2

Розрахуйте концентрацію гідрогену в розчині, в якому потенціал водневого електрода дорівнює -82 мВ.

Розв'язання

Потенціал водневого електрода:

$$E_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2} = +0,059 \lg C(\text{H}^+), \text{ звідси:}$$
$$\lg C(\text{H}^+) = \frac{E_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2}}{0,059} = \frac{-0,082}{0,059} = -1,39, \text{ а}$$
$$C(\text{H}^+) = 10^{-1,39}.$$

6. Тестові завдання до курсу кількісного аналізу

1. Аналіз, завданням якого є кількісне визначення вмісту елементів або іонів у речовині, називають:
 - а) якісним; б) кількісним.
2. Визначте, які методи належать до хімічних:
 - а) перманганатометричний; б) спектрофотометричний;
 - в) гравіметричний.
3. Для фактично повного осадження іона досить надлишку осаджувача у кількості:
 - а) 1:1,5; б) 2:5; в) 1:5.
4. Рідина, яка утворюється над осадом під час осадження аналізованої речовини, називається:
 - а) розчинником; б) фільтратом; в) осаджувачем.
5. Індикатори, які здатні приєднувати протони, називають:
 - а) основними; б) кислотними; в) нейтральними.
6. Визначте концентрацію, яка вимірюється в г/моль:
 - а) масова частка; б) молярна; в) нормальна; г) титр.
7. За формулою $C_M = \frac{V}{M}$ визначають:
 - а) масову частку; б) молярну концентрацію;
 - в) еквівалентну концентрацію.
8. Визначте, який колір має метиловий оранжевий у розчині лугу:
 - а) рожевий; б) синій; в) жовтий.
9. Метод кислотно-основного титрування ґрунтується на реакціях:
 - а) окисно-віднових; б) комплексоутворення; в) обміну.
10. Реакція, яка лежить в основі кислотно-основного титрування:
 - а) $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$; б) $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$; в) $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}^0$
11. При титруванні лугу кислотою найчастіше використовують:
 - а) хромоген чорний; б) лакмус; в) фенолфталеїн.
12. Визначте, в якому середовищі проходить комплексометричне титрування з індикатором еріохромом чорним Т:
 - а) кислому; б) лужному; в) нейтральному.
13. Визначте колір комплексу катіону кальцію Ca^{2+} з еріохромом чорним Т:
 - а) жовтий; б) рожево-фіолетовий; в) синій.
14. Визначте карбонатну твердість води, якщо її значення 3 мг-екв/л:

- а) м'яка; б) середня; в) тверда.
15. Тимчасова твердість води обумовлена наявністю солей:
а) Ca^{2+} , Na^{+} ; б) Ca^{2+} , Mg^{2+} ; в) Cl^{-} , SO_4^{2-} .
16. Визначте стандартну речовину, яка використовується у перманганатометричному титруванні:
а) K_2MnO_4 ; б) KMnO_4 ; в) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
17. Визначте стандартизований розчин у методі йодометрії:
а) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; б) I_2 (KI); в) KMnO_4 ; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
18. Визначте, до якого іона відновлюється MnO_4^{2-} в кислому середовищі:
а) MnO_2 ; б) MnO_4^{2-} ; в) Mn^{2+} .
19. Який індикатор використовують у методі перманганатометрії:
а) фенолфталеїн; б) хромоген чорний; в) індикатору немає.
20. Який світлофільтр використовують у калориметрії для визначення іона Cu^{2+} :
а) синій; б) червоний; в) жовтий.
21. Співвідношення між оптичною густиною та довжиною хвилі випромінювання, що має вид графіка, називають:
а) спектром поглинання; б) монохроматором; в) фільтром.
22. Випромінювання з певною довжиною хвилі:
а) мікрохвильове; б) рентгенівське; в) монохроматичне.
23. Система, в межах якої відбувається електрична робота за рахунок хімічних процесів:
а) електрод порівняння; б) гальванічний елемент;
в) іоноселективний електрод.
24. Електрохімічний метод, який ґрунтується на фіксації зміни ЕРС гальванічного елемента зі зміною концентрації певного іона:
а) вольтамперометрія; б) кулонометрія; в) потенціометрія.

Додатки

Додаток 1

Густина та концентрація деяких реактивів, які виготовляються промислово

Реактив	Густина, г/мл	Концентрація	
		ω , %	C_m , моль/л
Амоніак (конц.)	0,901–0,907	25,0–27,0	13,32–14,28
Нітратна кислота	1,372–1,405	60,7–68,0	13,28–15,16
Бромідна кислота	1,486	46,58	8,6
Йодидна кислота	1,50–1,55	45,3–45,8	5,31–5,55
Сульфатна кислота	1,83–1,835	93,56	95,60
Хлоридна кислота	1,174–1,185	35,0–38,0	11,27–12,38
Оцтова кислота, льо- дова (х.ч.)	<1,0503	>99,8	>17,45
Оцтова кислота (ч.д.а.)	<1,0549	>98	>17,21
Фосфатна кислота (ч.д.а.)	>1,719	>88	>15,43
Фосфатна кислота (ч.)	>1,713	>87,5	>15,29
Фторидна кислота (ч.д.а.)	>1,128	>40	>22,55
Фторидна кислота (ч.)	>1,116	>35	>19,52
Хлоридна кислота	1,206–1,220	30,0–31,61	3,60–3,84

Добуток розчинності деяких малорозчинних сполук

Речовина	ДР	pДР=-lgДР
Ba(NO ₃) ₂	$4,5 \cdot 10^{-3}$	2,35
BaCO ₃	$5,1 \cdot 10^{-9}$	8,29
BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-7}$	6,96
BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	9,93
BaMnO ₄	$2,5 \cdot 10^{-10}$	9,60
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6,03 \cdot 10^{-39}$	38,22
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	8,32
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	8,64
CaCrO ₄	$7,1 \cdot 10^{-4}$	3,15
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	10,40
CaSO ₄	$9,1 \cdot 10^{-6}$	5,04
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$	28,70
CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,96
MgCO ₃	$2,1 \cdot 10^{-5}$	4,67
MgC ₂ O ₄	$8,6 \cdot 10^{-5}$	4,1
MgF ₂	$6,5 \cdot 10^{-9}$	8,19
NiCO ₃	$1,3 \cdot 10^{-7}$	6,87
NiC ₂ O ₄	$4,0 \cdot 10^{-10}$	9,4
PbCO ₃	$7,49 \cdot 10^{-14}$	13,13
PbC ₂ O ₄	$4,8 \cdot 10^{-10}$	9,32
ZnCO ₃	$1,45 \cdot 10^{-11}$	10,84
PbC ₂ O ₄	$1,5 \cdot 10^{-9}$	8,8

Деякі найважливіші кислотно-основні індикатори, розчинні у воді

Індикатор	Концентрація, %	Інтервал рН переходу, забарвлення індикатору
Метилвіолет	0,1	0,13 – 0,5 жовте - зелене
Метиловий зелений	0,05	0,1 – 2 жовте - блакитне
Алізариновий жовтий	0,1	1,9 – 3,3 червоне - жовте
Метиловий помаранчевий	0,1	3,1 – 4,4 червоне - помаранчеве
Конгорот	0,1	3,0 – 5,2 синє - червоне
Нітразин жовтий	0,1	4,0 – 7,0 жовте - фіолетове
<i>n</i> -Нітрофенол	0,1	5,6 – 7,6 безбарвне - жовте
<i>m</i> -Нітрофенол	0,3	6,8 – 8,4 безбарвне - жовте
Тропеолін 000	0,1 та 1,0	7,6 – 8,9 жовте - рожеве
β -Нафтоловий фіолетовий	0,04	10,0 – 12,1 помаранчеве - фіолетове
Алізариновий синій БС	0,05	11,0 – 13,0 помаранчеве - зелене
Помаранчевий Ж	0,1	11,5 – 14,0 жовте - червоне

Густина та концентрації розчинів хлоридної кислоти

Густина при 20 °С	ω, %	С _H	Густина при 20 °С	ω, %	С _H
1,198	40	13,14	1,110	22,33	6,796
1,195	39,37	12,90	1,105	21,36	6,472
1,190	38,32	12,50	1,100	20,39	6,150
1,185	37,27	12,11	1,095	19,41	5,829
1,180	36,23	11,73	1,090	18,43	5,509
1,175	35,20	11,34	1,085	17,45	5,192
1,170	34,18	10,97	1,080	16,47	4,878
1,165	33,16	10,59	1,075	15,48	4,565
1,160	32,14	10,22	1,070	14,49	4,253
1,155	31,14	9,863	1,065	13,50	3,944
1,150	30,14	9,505	1,060	12,51	3,638
1,145	29,17	9,159	1,055	11,52	3,333
1,140	28,18	8,809	1,050	10,52	3,029
1,135	27,18	8,459	1,045	9,510	2,725
1,130	26,20	8,118	1,040	8,490	2,421
1,125	25,22	7,782	1,035	7,464	2,118
1,120	24,25	7,449	1,030	6,433	1,817
1,115	23,29	7,122	1,025	5,408	1,520

Фотометричні методи визначення різних іонів у водних розчинах

Іон, який визначають	Реактив	pH	λ_{\max} , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$
1	2	3	4	5
Al^{3+}	Алюмініон	4,5	525	24
	Арсеназо	4,5	600	13
Be^{2+}	Алюмініон	7,6	535	2,2
	Берилон	12 – 13,2	600	4
Bi^{3+}	Хлоридна кислота, 6 н.	–	327	14,9
CN^-	Піридин+барбітурова кислота	–	584	124
Ca^{2+}	Фталеїнкомплексон	10 – 11	575	30
Co^{2+}	Нітрозо-R-сіль	5,0	420	23
CrO_4^-	Власне забарвлення іонів	Лужний розчин	370	4,9
$Cr_2O_7^{2-}$	Власне забарвлення іонів	H_2SO_4 , 0,9 н.	455	1,8
Cu^{2+}	Амоніак	NH_3 , 3 н.	620	0,12
Fe^{2+}	Діметилглюксим	Амоніачний розчин	550	10
Fe^{3+}	Амоній роданід	0,3 – 1,2	480	6,3

Продовження дод. 5

1	2	3	4	5
Mg^{2+}	Кислотний хром чорний	10	540	33
MnO_4^-	Власне забарвлення іонів	<1	525	2,02
NH_4^+	Реактив Неслера	13	400	6,2
Ni^{2+}	Амоніак	NH_3 , 1,5 н.	582	0,006
PO_4^{3-}	Амоній молібдат + Амоній ванадат	HCl , 0,05 н.	315	20
Pb^{2+}	Арсеназо III	4,5	655	10
Pd^{2+}	Калій йодид	HCl , 2 н.	408	9,4
S^{2-}	<i>n</i> -Амінодиметиланілін	HCl , 0,55 н.	670	34
Sb^{3+}	Калій йодид	H_2SO_4 , 2,4 – 3,8 н.	425	4
SiO_3^{2-}	Амоній молібдат	1,6	352	7,1
Sn^{2+}	Фенілфлуорон	1	490	80

Довжина хвиль спектра та відповідне їм забарвлення розчину

Діапазон довжини хвиль, нм	Забарвлення випромі- нювання, яке поглинається	Забарвлення розчину (додаткове забарвлення)
400-450	фіолетове	Жовто-зелене
450-480	синє	жовте
480-490	зелено-синє	помаранчеве
490-500	синьо-зелене	червоне
500-560	зелене	багряне
560-575	жовто-зелене	фіолетове
575-590	жовте	синє
590-625	помаранчеве	зелено-синє
625-750	червоне	синьо-зелене

Стандартні електродні потенціали металів

Електрод	Електродна реакція	E^0 , В
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e ⁻ ↔ Li	-3,045
K ⁺ /K	K ⁺ + e ⁻ ↔ K	-2,925
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Ca	-2,866
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e ⁻ ↔ Na	-2,714
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Mg	-2,363
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ ↔ Al	-1,662
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Mn	-1,179
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Zn	-0,763
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ ↔ Cr	-0,744
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Fe	-0,440
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Cd	-0,403
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Co	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Ni	-0,250
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Sn	-0,136
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Pb	-0,126
H ⁺ /½H ₂	H ⁺ + e ⁻ ↔ ½H ₂	0,000
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Cu	+0,377
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e ⁻ ↔ Ag	+0,799
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3e ⁻ ↔ Au	+1,498

Список рекомендованої та використаної літератури:

1. Аналітична хімія: посібник / В.А. Копілевіч, В.Є. Косматий, Л.В. Войтенко та ін. – К.: Фенікс, 2004. – 300 с.
2. Основы аналитической химии / под ред. Ю.А. Зотова. Т. 1. – М.: Высш. шк., 2004. – 361с.; Т. 2. – 503 с.
3. Лабораторний практикум з аналітичної хімії: навч. посібник / О.А. Бугаєвський, А.В. Дрозд, В.А. Науменко, О.І. Юрченко / за ред. О.А. Бугаєвського, А.В. Дрозда. – Харків: ХДУ, 1999. – 140 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия / В.П. Васильев. Ч. 1. – М.: Высш. шк., 1989. – 320 с.; Ч. 2. – 383 с.
5. Цитович И.К. Курс аналитической химии / И.К. Цитович. – М.: Высш. шк., 1985. – 400 с.
6. Болдырев А.И. Физическая и коллоидная химия /А.И. Болдырев. – М.: Высш. шк., 1983. – 350 с.
7. Ульямс У. Дж. Определение анионов: справочник: пер. с англ. / У. Дж. Ульямс. – М.: Химия, 1982. – 624 с.
8. Митчел Дж. Акватметрия: пер. с англ. /Дж. Митчел, Д. Смит. – М.: Химия, 1980. – 600 с.
9. Скуг Д. Основы аналитической химии / Д. Скуг, Д. Уэст . Т.1. – М.: Мир, 1979. – 480 с.; Т. 2. – 438 с.
10. Комплексные соединения в аналитической химии /Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тиринг, Г. Вюнш. - М.: Мир, 1975. – 532 с.
11. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1971. – 454 с.
12. Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970. – 360 с.

Предметний покажчик

- Абсорбційна спектроскопія 81
- Адсорбент 29
- Актуальна кислотність 100
- Аліквота 43
- Алюміній оксид 29
- Амоніак 90
- Аналіз 7, 10
- електрогравіметричний 93
 - електрохімічний 93
 - елементний 11
 - ізотопний 11
 - ІФА 12
 - кількісний 7, 10
 - комбікормів 9
 - макрохімічний 8
 - метод 11
 - методика 11
 - мікрохімічний 8
 - молекулярний 11
 - потенціометричний 93, 94
 - ультрамікрохімічний 11
 - фазовий 8
 - функціональний 11
 - якісний 8
- Аналітична хімія 7, 8
- задачі 7
 - напрямки 7, 8
 - розвиток 8, 9
 - цілі 9
- Аргентометрія 62
- Аргентум нітрат 62, 63
- Ареометр 55
- Аретир 22
- Барій сульфат 25
- Барій хлорид дігідрат 34, 37
- Бура 42, 51
- Буферний розчин 102
- Бюкс 29
- Бюретка 45, 47
- Вагова форма 24
- Водяна баня 21, 35
- Важки 22
- Вейтограф 23
- Відбір проб 13
- Відхилення 18
- Вимірювання 16
- відтворюваність 16, 17, 40
 - збіжність 10, 17, 40
 - паралельні 17, 41, 56, 61, 64, 68, 74
 - правильності 13, 17
 - середнє значення 17, 52, 57, 61, 75, 90
- Випромінювання 82, 88, 91
- видимого діапазону 82
 - інфрачервоного діапазону 82
 - мікрохвильового діапазону 82
 - ультрафіолетового діапазону 82
 - радіочастотного діапазону 82
 - рентгенівського діапазону 82
- Власна індикація 41,44
- Вміст 8, 9, 11, 14, 17
- вологи 8, 13, 29, 80
 - кальцію 8, 39, 60, 67, 79, 100
 - клітковини 8
 - протеїну 8
- Вольфрамова лампа 84
- Вторинний стандарт 41, 42

Газова стала 6, 95
Газовий аналіз 10, 12
Газовий пальник 21, 35
Гальванічний елемент 94, 100, 104, 109
- електрорушійна сила 6, 94
Гравіметричний аналіз 19, 40
Гравіметричний фактор 32, 33
Грунт 8, 63, 88, 99, 105
Густина 6, 55, 80, 82, 86

Декантація 19, 40
Демпфери 22
Детектор випромінювання 85
Дискова рукоятка 22
Добуток розчинності 24, 40
Довжина хвилі поглинання 6, 82
Довірчий інтервал 18
Домішки 10, 26, 71

Еквівалентна концентрація 45,46
ЕДТА 41, 44, 66, 68
Ексикатор 19, 21, 23, 31, 36
Електрична пічка 54
Електрод 94
- водневий 94
- діапазон визначення 96
- індикаторний 94
- іоноселективний 96
- калібрування 97
- каломельний 95
- мембранний 96
- порівняння 99, 103
- потенціал 95
- скляний 100, 102
- хінгдронний 95
- хлораргентатний 95

Електромагнітне випромінювання 82
Електрохімічні методи 4, 12, 93
Електрогравіметричний аналіз 93
Еозин 63

Закон Бугера-Ламберта-Бера 83, 84
Закон еквівалентів 42, 45, 78

Індикатор 29, 42, 44, 50, 67
- інтервал переходу забарвлення 50
- константа дисоціації 41, 49, 50
- металохромний 41, 67
- методу нейтралізації 41, 50
- проміжної сили 41, 50
- сильний 41, 50
- слабкий 41, 50

Інфрачервоний аналізатор 8
Інтенсивність світлового потоку 6, 84

Калібрувальний графік 91, 106
Калій бромат 70
Калій біхромат 69
Калій перманганат 4, 43, 45, 69, 72, 92
Кальцій хлорид 95, 100, 104
Кислота 15, 28, 30, 43, 52, 60, 72, 74, 117
- нітратна 15, 117
- оцтова кислота 20
- сульфатна 26, 30
- хлоридна 15, 52, 60, 117
- щавлева 43, 72, 74

Кобальт хлорид 30
Комірка для вимірювання ЕРС 102, 106, 110
Комплексон 6, 41, 45, 65, 66
Кондуктометрія 12
Конічна колба 56
Коштовні метали 7
Крива титрування 41, 50

- Крохмаль 70
- Кулонометрія 94, 116
- Купрум (II) сульфат пентогідрат 89
- Кювета 85, 92
- Лакмус 50
- Ліганди 65
- бідентатний 65
 - тридентатний 65
- Лійка 35, 54, 58, 61, 64, 73, 77, 88, 102, 106
- Бюхнера 28
- Магнітний змішувач 110
- Магнітна мішалка 110
- Меркуриметрія 41
- Масова частка компонента 19, 30
- Метилловий помаранчевий 49, 51, 55, 57, 59
- Метилловий червоний 52
- Метилрот 59
- Метод 7
- біологічний 11
 - броматометрії 69
 - відгонки 19
 - виділення 19, 26, 37, 44
 - графічний 103
 - додавання 96
 - інструментальний 13
 - йодометрії 70
 - квартування 14
 - конверта 13
 - Мора 63
 - осадження 20, 62
 - перманганатометрії 69, 71
 - спектрофотометрії 83, 88
 - фізичний 11
 - фізико-хімічний 11
 - Фаянса 63
 - Фольгарда 63
 - фотометрії 85, 88
 - хімічний 11
- Мікотоксини 9, 12
- Мірна колба 41, 48, 53, 73, 89, 102, 109
- Мірний циліндр 55, 68, 75, 89, 102
- Молярна концентрація 6, 41, 45, 83
- Молярність 41, 45
- Молярний коефіцієнт поглинання 6, 83, 88
- Монохроматичне випромінювання 82
- Монохроматор 86, 87
- Мурексид 67
- Муфельна піч 21, 34
- Наважка 19, 21, 31, 52
- зважування 7, 20, 22
 - розрахунок 20, 25, 34
 - розчинення 13, 20, 24
- Незалежний метод 10, 16
- Нітратний електрод 93, 105
- Нормальність 41, 45
- Обмінна кислотність 99
- Озоління 10, 15, 19, 29, 36
- мокре 10, 15
 - сухе 10, 15
- Окисно-відновний потенціал 69
- Оптична густина розчину 6, 81, 85
- Органічні реактиви 8
- Осад 19, 2, 28, 31, 35
- висушування 20, 28, 35
 - крупнокристалічний 25, 26
 - прожарювання 21, 24, 28, 31, 35, 39
 - промивання 19, 28, 36, 39
- Осадження 19, 24, 27
- Осаджувана форма 24

Осаджувач 24, 33, 35, 37, 39

Первинний стандарт 41, 76

Піпетка 41, 47

- градуйована 41, 47
- Мора 55, 57, 60, 62, 67, 72, 101, 109

ПМР 12

Показник титрування 41, 51

Полярограма 93

Полярографія 12, 93

Потенціал асиметрії 100

Потенціометр 97, 101, 103, 105

Потенціометрія 12, 97, 98

- пряма 97, 105

Потенціометричне титрування 98, 108

Похибки 6, 10, 51, 85

- абсолютна 10, 17, 37
- відносна 6, 10, 18, 20, 41, 88
- випадкові 17
- індивідуальні 16
- інструментальні 16
- методичні 16
- реактивні 16
- систематичні 16

Представницькість 10, 13, 39

Проба 10, 13, 19, 27

- відбір 12, 13
- розчинення 13, 15, 20, 24, 26, 35
- середня 14

Пробірний камінь 7

Прожарювання 21, 24, 28, 31, 35, 39

Промах 10, 17

Промивалка 35, 54

Пропускання 6, 82, 91

Рандомізований відбір 10, 14

Редокс-індикатор 41, 70

Розчин 10, 41

- досліджуваний 43
- недотитрований 43
- перетитрований 43
- порівняння 89
- стандартизований 43
- стандартний 42

Розчин-свідок 41, 51

Руда 62

Скляна паличка 34, 38

Сіль Мора 76

Спектр поглинання 82, 84, 86

Спектрофотометр 84, 86

Сплав 7, 10, 113

Стала Фарадея 6, 95

Стандартний електродний потенціал 95, 99

Стандартні зразки 10

Стандартний розчин 42, 70

Стандартизований розчин 42, 57, 70, 108

Стандарт-титри 99, 100, 111

Стрибок титрування 41, 50, 92, 97

Сушильна шафа 21, 34, 37

Твердість 41, 60, 67

- загальна 60, 67
- постійна 60
- тимчасова 60

Терези 22, 34, 36, 54, 101, 105

- аналітичні 23, 34, 36, 54
- квадрантні 23
- технохімічні 101, 105

Тіоціанатометрія 61

Тигель 28, 34, 36

Титр 6, 41, 44, 50

Титрант 42, 43, 46, 48, 55, 58, 61, 65, 68

Тигель 29, 35, 37
Титр 6, 41, 45
Титрант 42, 43, 46, 49, 56, 59, 62, 66, 69
Титратор 109
Титриметричний аналіз 10, 12, 41, 78, 108
Титрування 41, 48, 51, 98, 108
- аргентометричне 62
- із заміщенням 44
- кислотно-основне 45, 49
- комплексонометричне 45, 65
- обернене 44
- осаджувальне 45, 62
- окисно-відновне 45, 69
- пряме 44
- паралельне 59
- показник 50
- потенціометричне 98, 108
- стрибок 50, 98
Точка еквівалентності 41, 50, 60, 77
Фарфорові чашки 21
Фенолфталеїн 20, 50, 58, 115
Фіксанал 41, 42, 71, 102
- стандартних буферних розчинів 102
Фільтр 21, 26, 28, 34, 40, 56, 73, 85, 105
Фільтр світла 85, 88
Фільтрат 19, 26, 36, 106
Фільтрування 19, 20, 24, 26, 35, 40
Фільтрувальний папір 19, 26
- біла стрічка 26, 105
- синя стрічка 26, 34
- чорна стрічка 26
Флуоресцеїн 63
Фосфор (V) оксид 30
Фотоелектроколориметр 84, 88
Хелат 65
Хімічний штатив 34
Хімія 7, 9, 125
- агрономічна 7
- аналітична 7, 125
- біонеорганічна 7
- захисту рослин 7
- колоїдна 7
- неорганічна 7
- органічна 7
- фізична 7
Хіноліновий жовтий 70
Холостий дослід 10, 16
Холостий розчин 90
Хроматографія 12
Хромоген чорний Т 67, 115
ЯМР 12

