МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ

ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧУВАННЯ ТА ТОРГІВЛІ

Кафедра загальної та харчової хімії

Методи контролю продукції в галузі

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до самостійної роботи та виконання лабораторних
і навчально-дослідницьких робіт з дисципліни

для студентів денної та заочної форм навчання
напряму підготовки 6.051701 «Харчові технології та інженерія»
піднапряму «Харчові технології»

Модуль 2
Хімічні та фізико-хімічні методи аналізу

Харків
2012

Рекомендовано кафедрою загальної та харчової хімії,
протокол № 12 від 19.04.2012 р.

Схвалено науково-методичною комісією НН ІХТБ ХДУХТ,
протокол № 4 від 06.06.2012 р.

Рецензенти: проф., д-р техн. наук В. В. Євлаш
доц., канд. техн. наук О. Б. Горальчук

Зміст

Передмова 4

Вступ 5

Розділ 1. Титриметричні методи аналізу 15
1.1. Методи кислотно-основного титрування 21
Лабораторна робота №1 «Визначення ацетатної кислоти у столовому оцті» 23
1.2. Методи комплексометричного титрування 27
Лабораторна робота №2 «Визначення твердості води» 29
Контрольні запитання 32
Завдання для самостійної роботи 32
Завдання для навчально-дослідницької роботи студентів 33

Розділ 2. Електрохімічні методи аналізу 34
2.1. Потенціометричні методи аналізу 36
Лабораторна робота №3 «Визначення нітратів у свіжевичавлених соках» 44
2.2. Кулонометричні методи аналізу 48
Лабораторна робота №4 «Визначення аскорбінової кислоти у напоях на основі фруктових соків і екстрактів лікарських рослин» 53
Контрольні запитання 56
Завдання для самостійної роботи 56
Завдання для навчально-дослідницької роботи студентів 58

Розділ 3. Хроматографічні методи аналізу 59
3.1. Методи іонообмінної хроматографії 66
Лабораторна робота №5 «Визначення вмісту натрій хлориду у Водних розчинах кухарської солі» 69
3.2. Методи тонкошарової хроматографії 72
Контрольні запитання 75
Завдання для самостійної роботи 75
Завдання для навчально-дослідницької роботи студентів 76

Список рекомендованих інформаційних джерел 77

Додатки 79
Додаток А. *Q*-тест за *P*=0,95 79
Додаток Б. Коефіцієнти Стьюдента ($t_{P,f}$) за *P*=0,95 79
Додаток В. *F*-критерій за *P*=0,95 79

Передмова

Навчальна дисципліна «Методи контролю продукції в галузі» є нормативною дисципліною професійної підготовки студентів напряму підготовки 6.051701 «Харчові технології та інженерія» піднапряму «Харчові технології». У Харківському державному університеті харчування та торгівлі ця дисципліна є міжкафедральною, вона викладається на кафедрі енергетики та фізики (модуль 1) і кафедрі загальної та харчової хімії (модуль 2).

Контроль якості та безпечності харчової сировини і готової продукції – складна аналітична задача. Їх багатокомпонентність, особливості складу та структури вимагають у кожному конкретному випадку проведення аналітичної дослідницької роботи щодо визначення доцільності і можливостей використання різних методів хімічного аналізу. На сьогодні найбільшого поширення у харчовій галузі набули класичні методи хімічного аналізу (титриметричні, гравіметричні), реологічні методи, фотометрія, інфрачервона спектроскопія, електрохімічні методи, все більшого значення набувають методи газової та рідинної хроматографії, атомно-абсорбційної спектроскопії, люмінесценції, капілярного електрофорезу тощо.

Дані методичні вказівки призначені для самостійної роботи та виконання лабораторних і навчально-дослідницьких робіт модулю 2 «Хімічні та фізико-хімічні методи аналізу». Вони складаються з трьох розділів, які містять теоретичні матеріали для самостійного опрацювання студентами, опис лабораторних робіт, виконання яких передбачено робочою програмою дисципліни, контрольні запитання, завдання для самостійної роботи і завдання для навчально-дослідницької роботи. Наприкінці наводяться додатки і список рекомендованих інформаційних джерел.

Теоретичний матеріал кожного з розділів обов'язково має бути опрацьований кожним студентом до виконання відповідної лабораторної роботи. Під час лабораторних занять студенти поглиблюють і закріплюють теоретичні знання, одержують навички експериментальної роботи, набувають вміння користуватись приладами, самостійно робити висновки з одержаних результатів тощо.

Виконання студентами навчальних досліджень експериментального характеру сприятиме поглибленню і творчому засвоєнню ними навчального матеріалу дисципліни, посиленню їх інформованості про тематичне коло фундаментальних і прикладних проблем харчової галузі. Завдання для цих досліджень складені з урахуванням напрямків наукової діяльності викладачів кафедри загальної та харчової хімії, сучасного стану розвитку методів контролю якості та безпечності харчової сировини і готової продукції.

Виконання завдань лабораторного практикуму, самостійної і навчально-дослідницької роботи з дисципліни оцінюється викладачем за модульно-рейтинговою системою контролю знань студентів.

Вступ

Будь-який вид виробничої діяльності припускає здійснення контролю за її результатами, оскільки успішна діяльність підприємства щодо випуску продукції високої якості без здійснення контролю неможлива (рис. 1). Якість продукції можна визначити як загальну сукупність технічних, технологічних та експлуатаційних характеристик продукції, завдяки яким вона відповідає вимогам споживача. Склад харчової продукції (вміст білків, жирів, вуглеводів тощо) характеризує харчову цінність, надає (іноді – опосередковано) уявлення про її біологічну й енергетичну цінність. Безпечність харчових продуктів оцінюють за якісним або кількісним вмістом в них мікроорганізмів і продуктів їх життєдіяльності, речовин хімічної та біологічної природи.

У забезпеченні високої якості харчових продуктів чинне місце посідає діяльність аналітичної служби, що на підприємствах харчової галузі виконує функції відділу технічного контролю. Успіх у діяльності аналітичної служби залежить від кваліфікації персоналу, забезпечення хімічної лабораторії необхідними засобами контролю, хімічними реактивами, лабораторним посудом, приладами, обладнанням, нормативною документацією й довідниковими даними.

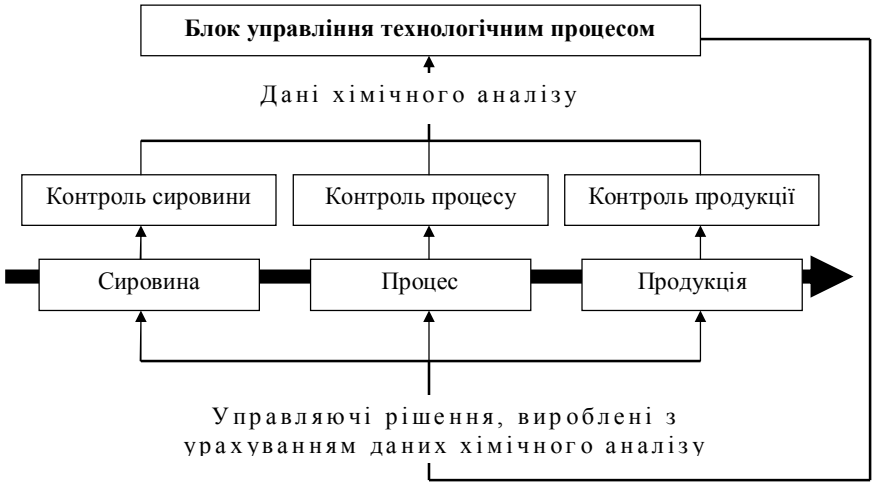


Рисунок 1 – Структурна схема виробництва речовини (продукту, матеріалу)

Забезпечення аналітичної служби новими методиками, а також приладами і реактивами є практичним завданням ***аналітичної хімії*** – науки, що розвиває загальну методологію, методи і засоби дослідження хімічного складу речовин, а також способи аналізу різноманітних об'єктів. Співвідношення між аналітичною хімією й аналітичною службою зображено на рис. 2.

Рисунок 2 – Співвідношення між аналітичною хімією й аналітичною службою

Хімічний аналіз – це одержання інформації про хімічний склад речовин і матеріалів та відповідна галузь діяльності. У загальному вигляді стадії хімічного аналізу представлені на рис. 3.

Відмітимо, що протягом тривалого часу харчові продукти зовсім не вважалися серйозним об'єктом масового хімічного аналізу. Їх хімічний склад вивчали з метою оцінювання харчової цінності, але це були в основному науково-дослідницькі роботи. Контроль харчових продуктів на стадіях їх приготування, зберігання, розповсюдження і споживання, якщо і проводився, то епізодично та за невеликою кількістю показників. Лише наприкінці XX ст. аналіз і контроль харчових продуктів набули великого значення. Це було обумовлено розширенням асортименту, зростанням об'ємів виробництва нових товарів і виробів, змінами сировинних джерел, поглибленням знань про вплив тих чи інших інгредієнтів на здоров'я людини (цукру, холестерину, солі тощо). Крім того, якщо на початкових етапах аналізу харчових продуктів оцінювали насамперед їх харчову цінність, то у подальшому виникло завдання щодо оцінювання їх безпеки: використання добрив і особливо пестицидів у сільському господарстві поставило задачу щодо контролю їх залишків і метаболітів у їжі; поява трансгенних сільськогосподарських культур і включення відповідних продуктів у вироби харчової промисловості поставило завдання щодо знаходження способів виявлення таких продуктів; появилася необхідність виявляти фальсифікати продуктів тощо.

Рисунок 3 – Стадії хімічного аналізу

Слід розрізняти поняття «метод аналізу», «вид аналізу» і «методика аналізу».

Метод аналізу – це сукупність прийомів визначення хімічного складу незалежно від конкретної природи компонента, який визначають, і об'єкта, що аналізують, це стисле визначення принципів, які покладено в основу аналізу хімічного об'єкту як системи. Порівняння різних методів хімічного аналізу наведено у табл. 1.

Для аналізу завжди використовується залежність певної властивості речовини, яку називають ***аналітичним сигналом***, від природи речовини, її вмісту в аналізованій пробі. За природою та причиною виникнення аналітичного сигналу методи аналізу ділять на хімічні, фізичні, фізико-хімічні і біоаналітичні. Хімічні методи аналізу ґрунтуються на хімічних реакціях, при проведенні яких виникає зовнішній ефект. У класичних методах хімічного аналізу аналітичним сигналом є маса осаду (*гравіметричний аналіз*) або об'єм реактиву, витрачений на аналіз (*титриметричний аналіз*). Група *фізичних* та *фізико-хімічних методів аналізу*, які досить часто називають *інструментальними методами*, включає декілька десятків методів, найбільшого практичного значення серед яких мають *спектральні* та інші *оптичні методи* аналізу; *електрохімічні методи*; *хроматографічні методи*. Відмітимо, що використання інструментальних методів значно розширює можливості хімічного аналізу, але саме хімічні методи залишаються основою для їх розробки і тому, як і раніше, мають вирішальне значення в аналітичній практиці.

Таблиця 1. **Порівняння різних методів хімічного аналізу**

Метод	Орієнтовний діапазон концентрацій, моль/л	Орієнтовна точність, %	Селективність	Швидкість виконання аналізу	Вартість аналізу	Об'єкти аналізу
Гравіметрія	$10^{-1} – 10^{-2}$	0,1	низька – середня	мала	низька	неорг.
Титриметрія	$10^{-1} – 10^{-4}$	0,1 - 1	низька – середня	середня	низька	неорг., орг.
Потенціометрія	$10^{-1} – 10^{-6}$	2	висока	висока	низька	неорг.
Електрогравіметрія, кулонометрія	$10^{-1} – 10^{-4}$	0,01 - 2	середня	низька – середня	середня	неорг., орг.
Вольамперометрія	$10^{-3} – 10^{-10}$	2 - 5	висока	середня	середня	неорг., орг.
Спектрофотометрія	$10^{-3} – 10^{-6}$	2	висока - середня	висока - середня	низька – середня	неорг., орг.
Флуориметрія	$10^{-6} – 10^{-9}$	2 - 5	середня	середня	середня	орг.
Атомна спектроскопія	$10^{-3} – 10^{-9}$	2 - 10	висока	висока	середня – висока	неорг. (багато-елементний)
Хроматографія	$10^{-3} – 10^{-9}$	2 - 5	висока	висока – середня	середня - висока	орг. (багато-компонентний)
Кінетичні методи	$10^{-2} – 10^{-10}$	2 - 10	висока – середня	висока – середня	середня	неорг., орг., ферменти

Вид аналізу показує, який спосіб, спеціальний прийом або ознаку використовують для виконання визначення. Види аналізу класифікують за способом переведення проби в форму для аналізу; за повнотою визначення усіх компонентів проби; за повнотою використання об'єму або поверхні проби (валовий; локальний аналіз); за характером зберігання цілісності проби (деструктивний, недеструктивний аналіз); за відстанню між пробою та датчиком (аналіз на місці; дистанційний аналіз).

Методика аналізу – це детальний опис усіх умов і послідовності операцій, які забезпечують необхідну точність і відтворюваність при проведенні аналізу певного хімічного об'єкту як системи. Велика кількість методик аналізу пов'язана із різноманітністю об'єктів аналізу. Можлива різна концентрація як *аналіту* (компоненту, що визначають), так і супутніх компонентів, що можуть впливати на результати вимірювання. Різноманітність методик спричиняється і різними вимогами до точності (зайва точність інформації не завадить, але за неї доводиться платити), до наявного обладнання, кваліфікації персоналу тощо.

Метрологічними характеристиками хімічного аналізу є погрішність, точність, правильність, відтворюваність, інтервал визначуваного вмісту, чутливість, а під час визначення мікроконцентрацій також межа виявлення або визначення. *Погрішністю аналізу* називають відхилення результату вимірювання від справжнього значення величини, що вимірюється. Вона залежить від багатьох чинників: класу точності використаних приладів, методики вимірювання, індивідуальних особливостей спостерігача тощо. Класифікацію погрішностей аналізу наведено на рис. 4.

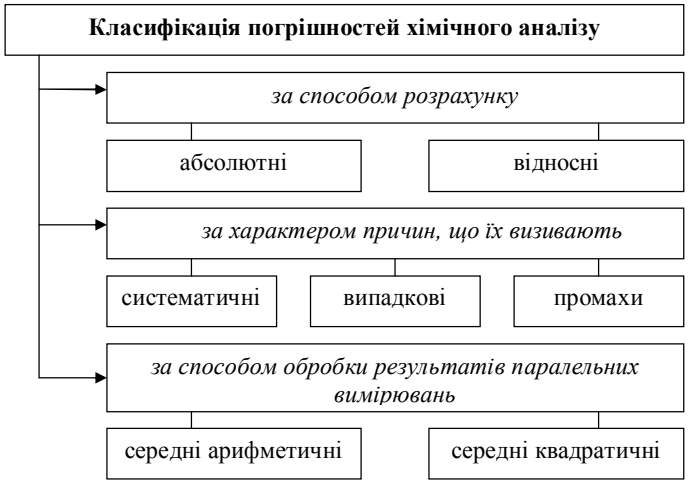


Рисунок 4 – Класифікація погрішностей хімічного аналізу

Точністю хімічного аналізу називають якість вимірювань, що відображає близькість їх результатів до справжнього значення величини, що вимірюється. Точність має дві кількісні характеристики: правильність та відтворюваність.

Відтворюваністю називають якість вимірювань, що характеризує розсіяння одиничних результатів відносно середнього та відображає ступінь близькості один до одного результатів одиничних вимірювань, що виконувались у різних умовах (у різний час, різними методами та ін.). У деяких випадках користуються терміном «збіжність». При цьому *збіжністю* називають якість вимірювань, що відображає близькість один до одного результатів паралельних вимірювань, тобто тих вимірювань, які виконувались одночасно, в однакових умовах.

Правильність характеризує відхилення отриманого результату аналізу від справжнього вмісту величини, що вимірюють, тобто відображає близькість до нуля систематичної погрішності.

Хімічний аналіз можна проводити тільки у лабораторії за наявності певного устаткування. Хімічна лабораторія повинна бути просторою, обладнаною спеціальними меблями та витяжною шафою, контрольно-вимірювальними приладами, які встановлюють в окремій кімнаті.

Кількість реагуючих речовин і продуктів реакції визначають зважуванням на вагах – найважливішому приладі кожної хімічної лабораторії. У лабораторії хімічного аналізу для зважування користуються технохімічними та аналітичними вагами. Перед тим як ознайомитися з роботою аналітичних вагів, треба навчитись зважувати на технохімічних вагах, будову яких представлено на рис. 5. Точність зважування на технохімічних вагах – 0,01 г.

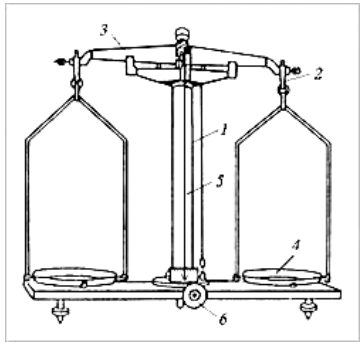


Рисунок 5 – Технохімічні ваги:
1 – колонка; 2 – призми; 3 – коромисло;
4 – шалька; 5 – стрілка; 6 – рукоятка

Аналітичні ваги (рис. 6) – чутливий вимірювальний прилад для визначення маси речовин з точністю до 0,0001 г. Ця точність необхідна для проведення кількісного аналізу.

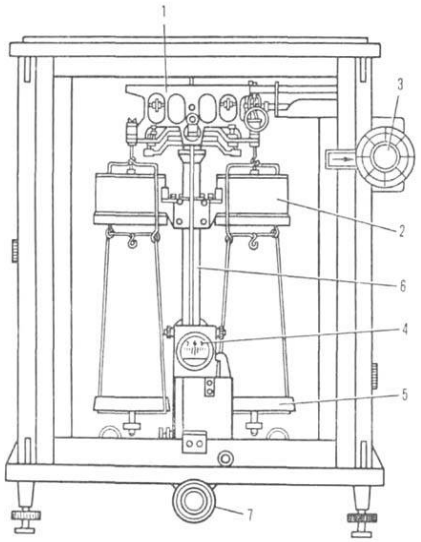


Рисунок 6 – Аналітичні ваги:
1 - коромисло; 2 - заспокоювач;
3 – рукоятки механізму накладення вбудованих гир з оцифрованими лімбами; 4 - екран із зображенням проекційної шкали;
5 - грузоприймальна чашка;
6 - колонка; 7 - рукоятка аретира

У практиці хімічного аналізу використовується різний посуд, серед якого найбільш важливими є *скляний хімічний посуд* (рис. 7) – пробірки, хімічні стакани, колби плоскодонні та конічні, бюкси, лійки хімічні, крапельні лійки та ін., *мірний посуд* (рис. 8) – мірні циліндри, бюретки, піпетки, мірні колби та ін., *фарфоровий посуд* – кружка, стакан, ступка з товкачиком, тигель з кришкою, випарні чашки, шпателі, ложки та ін., *скляний лабораторний посуд* – ексикатори, кристалізатори, бутилі та ін.

Рисунок 7 – Скляний хімічний посуд:
а – пробірки, *б* – хімічні стакани, *в* – колба конічна (колба Ерленмейєра), *г* – лійка, *д* – крапельниця Шустера; *ж* – крапельниця для реактивів

Під час хімічного аналізу можна користуватися тільки чистим посудом, оскільки від цього залежить не лише чистота реагуючих речовин, вимірювання об'ємів розчинів, а й точність аналізу. Найкращою ознакою чистоти стінок посуду може бути відсутність крапель води на них після виливання з посуду дистильованої води. З чистих стінок вода стікає рівномірно і не збирається в краплі.

Перед використанням посуд спочатку промивають звичайною водопровідною водою, потім ополіскують кілька разів малими порціями дистильованої води. Якщо при цьому стінки посуду не стають чистими, то їх очищають механічним і хімічним способами.

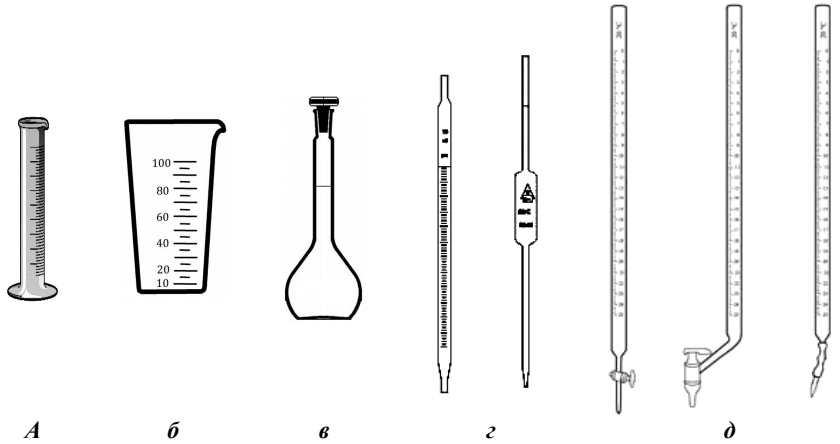


Рисунок 8 – Мірний хімічний посуд:
а – мірний циліндр, *б* – мензурка, *в* – мірна колба, *г* – піпетки, *д* – бюретки

Хімічними реактивами називають речовини, що використовуються для хімічних реакцій. Хімічні реактиви, якими повсякденно користуються в лабораторії, містять певну кількість сторонніх речовин. Хімічна природа і маса домішок залежить від способу одержання і від вихідного стану речовини.

Чистота реактивів має визначальне значення для правильності результатів аналізу.

Хімічні реактиви класифікують за ступенем чистоти (табл. 2). Для кожного класу чистоти допускається певний вміст домішок, який зазначається на етикетці реактиву. Технічні реактиви не можна застосовувати для хімічного аналізу. У повсякденній практиці аналітичних лабораторій найбільшого застосування знайшли реактиви кваліфікації «чда», реактиви кваліфікації «хч» використовуються для науково-дослідницьких цілей, для особливо точних методів аналізу і фізико-хімічних вимірювань.

Реактиви також розділяють у залежності від їхнього складу і призначення. За складом реактиви поділяють на неорганічні, органічні, реактиви, мічені радіоактивними ізотопами, тощо. За призначенням виділяють, наприклад, органічні аналітичні реагенти, комплексони, фіксанали, pH-індикатори, первинні стандарти, розчинники для спектроскопії тощо.

До реактивів, що широко використовуються в лабораторії, належать кислоти (хлоридна, нітратна, сульфатна); луги (гідроксид натрію, гідроксид калію, амоніак); солі неорганічних та органічних кислот, індикатори.

Таблиця 2. **Класифікація реактивів за ступенем чистоти**

Кваліфікація реактиву	Вміст домішок, %
Технічний, т.	Залежить від природи речовини
Очищений, оч.	5 – 15
Чистий, ч.	1
Чистий для аналізу, ч.д.а.	0,4
Хімічно чистий, х.ч.	0,05
Особливо чистий, ос.ч.	$10^{-4} – 10^{-9}$
Високо чистий, в.ч.	$10^{-9} – 10^{-12}$
Спектрально чистий, с.ч.	1 атом домішок на 10 млрд. атомів основного компонента

Хімічні реактиви надходять у лабораторії в скляних банках, склянках або бутлях, на етикетках яких повинні бути вказані: 1) назва реактиву (іноді хімічна формула речовини, перелік допустимих домішок та їх вміст); 2) марка реактиву (або його кваліфікація); 3) маса реактиву; 4) номер державного стандарту; 5) номер партії або серії; 6) дата випуску; 7) номенклатурний номер (номер по порядку в каталозі хімічних реактивів і препаратів); 8) завод-виготовлювач.

Умови зберігання реактивів залежать від їх властивостей. У відповідності з властивостями реактиви можна поділити на групи: 1) ті, що змінюються під дією світла ($AgNO_3$, H_2O_2, KI); 2) ті, що змінюються під дією температури (формалін, $(NH_4)_2CO_3$); 3) ті, що змінюються внаслідок поглинання ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$) або втрати ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) води; 4) ті, що змінюються під дією газів повітря ($FeSO_4$, NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$); 5) леткі, вогненебезпечні, вибухонебезпечні реактиви (в аналітичних лабораторіях не використовуються).

При роботі з хімічними реактивами необхідно враховувати їх токсичність і обов’язково виконувати правила техніки безпеки.

Правила роботи і техніка безпеки в хімічній лабораторії

Перед початком лабораторного практикуму потрібно уважно вивчити правила роботи у лабораторії хімічного аналізу.

У лабораторії працювати необхідно в халаті, з собою мати рушник і мило. Не можна куштувати будь-які речовини, а також пити з хімічного посуду.

З усіма речовинами в лабораторії необхідно поводитися як з отруйними.

Усі роботи з реактивами, при взаємодії яких утворюються шкідливі для здоров’я речовини, треба проводити у витяжній шафі.

Усі операції з отруйними газами та парою потрібно проводити у витяжній шафі або у приладах з адсорбентами (активоване вугілля тощо).

Заборонено працювати в лабораторії одному, обов'язковою є присутність іншої особи (для надання працюючому допомоги під час нещасного випадку, пожежі тощо).

У лабораторії забороняється виконувати досліди, не передбачені лабораторною роботою.

Лабораторне обладнання, прилади, спеціальні установки використовуються тільки з дозволу викладача або лаборанта після ознайомлення з порядком роботи.

Забороняється включати та виключати без дозволу викладача рубильники та інші електричні вимикачі.

Досліди слід виконувати стоячи, з такими кількостями речовин, у такому посуді та приладах, і за таких умов, як це зазначено у відповідних інструкціях і методиках.

Забороняється виконувати досліди в забрудненому посуді.

Забороняється проводити на робочих столах досліди, пов'язані з виділенням летких речовин. Усі операції з отруйними газами та парою потрібно проводити у витяжній шафі або у приладах з адсорбентами.

У разі виникнення будь-якої неясності роботу потрібно припинити та звернутися за роз'ясненням до викладача або лаборанта.

Після закінчення роботи необхідно впорядкувати робоче місце і ретельно вимити руки.

Студенти, які свідомо порушують правила техніки безпеки, до роботи у лабораторії хімічного аналізу не допускаються.

Перша допомога у разі нещасних випадків

У всіх випадках *поранення* – глибокому порізу, отруєнні, опіках тощо – необхідно негайно звернутися до лікаря. За можливістю надати першу допомогу потерпілому. У разі порізу склом слід видалити уламки скла з рани, змазати уражене місце 3 % спиртовим розчином йоду та перев'язати бинтом, щоб припинити кровотечу.

Якщо *на шкіру потрапили бризки кислоти або лугу*, то уражене місце слід промити великою кількістю води, а потім, відповідно, 3 % розчином питної соди або 2 % розчином ацетатної кислоти.

Під час *опіків* рану треба обробити 2 % розчином калій перманганату, таніном або маззю від опіків.

У випадку *отруєння шкідливими газами* слід негайно припинити дослід і відкрити вікна та двері. Потерпілого винести на свіже повітря, розстебнути одяг, дати понюхати вату, змочену нашатирним спиртом. Коли потерпілий опритомніє, дати йому міцного чаю.

У разі неглибокого *отруєння хлором або парою брому* дати понюхати суміш етилового та нашатирного спиртів.

У випадку *отруєння йодом* потерпілому дати випити крохмаль з водою, молоко, міцний чай або розчин питної соди.

У разі *отруєння лугами* необхідно випити молока або 2 % ацетатної чи цитратної кислоти. Не давати блювотних засобів.

У разі отруєння *кислотами* дати потерпілому води з розтертою крейдою, попелом, 1 % розчин натрій гідроген карбонату, вапняну воду. Не давати блювотних засобів і не промивати шлунок.

Розділ 1
ТИТРИМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Титриметричними називають методи аналізу, в яких вимірюють об'єм розчину реактиву відомої концентрації, витрачений на взаємодію з іоном, який визначають, і за рівнянням реакції обчислюють кількість речовини. Вважається, що титриметричні (об'ємні) методи кількісного аналізу стали систематично використовуватись в аналітичній практиці приблизно з 1860 р. В їх розвиток найбільший внесок зробили французькі вчені. Ж.Л. Гей-Люссак (1778-1850) вважається основоположником титриметричного аналізу, саме він ввів термін «титрувати», розробив метод осаджувального титрування срібла без використання індикаторів (метод Гей-Люссака), значну увагу приділяв точності титриметричних методів.

К.Ж. Жоффруа (1685-1752) першим у 1726 р. використав метод кислотно-основного титрування (нейтралізації). Більш ґрунтовно кислотно-основне титрування було охарактеризоване значно пізніше – у 1806 р. Ф.А. Декруазвилем (1751-1825), який також ввів у практику титрування бюретки, піпетки, мірні колби).

Р. Венель (1723-1775) у 1750 р. використав стандартні розчини та індикатор рослинного походження (екстракт фіалки). Хоч зазвичай вважається, що першим описав індикатори англієць Р. Бойль у 1663 р. Зауважимо, що і до Р. Бойля були відомі й описані індикаторні властивості рослин. У 1767 р. англієць У. Льюіс (1708-1781) першим використав лакмус як індикатор у кислотно-основному титруванні.

Багато для розвитку титриметрії зробив німецький хімік і фармацевт Ф. Мор, який ввів в об'ємний аналіз різні технічні новинки (ваги Мора, затискувач Мора, бюретка Мора, піпетка Мора та ін.), запропонував або удосконалив низку титриметричних методів (наприклад, відомий метод Мора в аргентометрії) і дав їм теоретичне обґрунтування, синтезував і ввів у практику аналіза подвійний сульфат амонію і феруму (II) – соль Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, написав перше систематизовано керівництво з титриметрії – «Підручник хіміко-аналітичних методів титрування».

У XIX ст. і першій половині XX ст. були розроблені різні титриметричні методи, що застосовуються і сьогодні: *окисно-відновні* – йодометрія, перманганотометрія, дихроматометрія, йодатометрія, броматометрія, церіметрія; *осаджувальні* – аргентометрія, тіоціанатометрія; *комплексометричні* – меркуріметрія, комплексонометрія; *титрування у неводному середовищі* тощо.

У 1935 р. німецький хімік К. Фішер запропонував визначати воду в аналізованих речовинах шляхом титрування їх розчинів метанольним розчином йоду, діоксида сірки і піридину. Цей реактив сьогодні називають реактивом Фішера, а сам метод визначення води титруванням із застосуванням реактиву Фішера називають *аквометрією*.

У титриметричному аналізі приготування робочих розчинів і точне вимірювання об'ємів розчинів має основне значення. Розчин реактиву відомої концентрації називається *робочим*, або *титрованим розчином*.

Титрування – це процес додавання робочого розчину до розчину речовини, яку визначають. Титрування проводять до досягнення *точки еквівалентності* (ТЕ), тобто моменту, коли кількість реактиву, яка є в об'ємі робочого розчину, стане еквівалентною кількості речовини, яку визначають. У хімічних методах ТЕ встановлюють візуально за допомогою *індикаторів* – речовин, що мають здатність змінювати свій колір після введення робочого розчину в еквівалентній кількості. Але практично досить складно підібрати індикатор, який показував би кінець титрування в ТЕ, тому титрування проводять до того моменту, коли індикатор змінює своє забарвлення. Цей момент називається *кінцевою точкою титрування* (КТТ). КТТ майже завжди відрізняється від ТЕ, причому чим більшою є різниця між ними, тим більшою є погрішність титрування. Необхідно підбирати такий індикатор й умови титрування, щоб КТТ була якнайближчою до ТЕ.

Титриметричний аналіз є досить універсальним; його великою перевагою є використання різноманітних типів хімічних реакцій. Об'ємно-аналітичні визначення займають мало часу. Завдяки швидкості й універсальності ці методи широко застосовуються.

Залежно від типу хімічної реакції, що лежить в основі визначення, методи титриметричного аналізу поділяють на:

1) методи кислотно-основного титрування: ацидиметрія, алкаліметрія;

2) методи окисно-відновного (редоксиметричного) титрування: перманганатометрія, йодометрія, броматометрія, хроматометрія та ін.;

3) методи осаджувального титрування: аргентометрія, роданометрія та ін.;

4) методи комплексометричного титрування (комплексонометрія та ін.).

Усі хімічні реакції, що використовуються в об'ємному аналізі, повинні відповідати певним вимогам: реакція між робочим розчином і розчином речовини, яку визначають, повинна відбуватися швидко, за строго визначеним стехіометричним рівнянням і кількісно, тобто йти практично до кінця; не повинно відбуватися побічних реакцій, тобто робочий розчин реактиву повинен реагувати тільки з речовиною, що визначають; для реакції повинна існувати можливість точного та зручного визначення КТТ поблизу ТЕ.

Приготування титрованих (робочих) розчинів – найвідповідальніша операція об'ємного аналізу. Найпростіший і найточніший спосіб приготування розчинів відомої концентрації – безпосереднє зважування потрібної кількості препарату та розчинення взятої наважки в певному об'ємі розчинника (рис. 9). Титр розчину визначається діленням наважки вихідної речовини на об'єм розчину, що її містить.

Хімічні сполуки, придатні для приготування титрованих розчинів безпосереднім зважуванням препарату, називаються *вихідними речовинами*.

Вихідні речовини повинні відповідати таким вимогам: мати склад, який відповідає їхнім хімічним формулам; бути стійкими; мати велику молярну масу

еквівалента. Більшість речовин, що застосовуються в об'ємному аналізі, не є вихідними. Тому під час виготовлення робочих розчинів доводиться застосовувати додаткові методи встановлення їх концентрації.

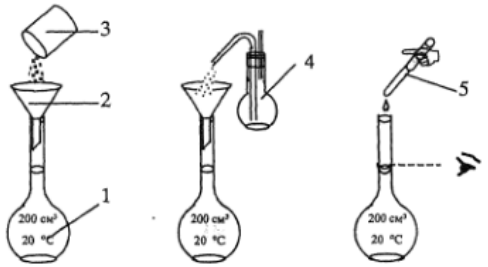


Рисунок 9 – Приготування стандартного розчину:
1 – мірна колба; 2 – лійка; 3 – стакан або бюкс з наважкою;
4 – промивалка з дистильованою водою; 5 – крапельна піпетка

Концентрації робочих розчинів встановлюють за розчинами вихідних речовин; за іншими робочими розчинами; за стандартним зразком.

Стандартний зразок (нормаль) – це еталонний зразок матеріалу з відомим вмістом у відсотках окремих складових частин. Спосіб установлення концентрації за стандартним зразком зручно застосовувати під час аналізу складних матеріалів, коли на реакцію між робочим розчином та досліджуваними іонами можуть впливати інші речовини, наявні у розчині.

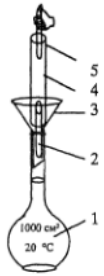


Рисунок 10 – Приготування розчину з фіксаналу:
1 – мірна колба; 2 – нижній буйок; 3 – лійка; 4 – ампула з речовиною; 5 – верхній буйок

У практиці аналітичних лабораторій для приготування розчинів точно відомої концентрації широко застосовуються стандарт-титри (фіксанали). *Стандарт-титр* – це точна наважка сухої вихідної речовини (або точно відміряна кількість розчину речовини відомої концентрації), яка вміщена в запаяну скляну ампулу. Існують фіксанали не лише вихідних речовин, а й інших (наприклад їдкого натру, тіосульфату). Для приготування робочого розчину (рис. 10) розбивають ампулу і кількісно переносять речовину в мірну колбу місткістю 1000 см^3. Таким способом готують 0,1000 н розчини (в ампулі міститься 0,1 молярної маси еквівалента речовини).

В об’ємному аналізі результати визначення обчислюють за об’ємом і концентрацією витраченого на титрування робочого розчину. Концентрацію розчинів можна виражати у різних одиницях, але обчислення результатів аналізу є найбільш простими, коли користуються розчинами з молярними концентраціями еквівалентів речовин.

Еквівалентом називають реальну або умовну частинку речовини X, яка в даній кислотно-основній реакції еквівалентна одному Гідрогену або в даній реакції окиснення-відновлення – одному електрону.

Фактор еквівалентності — це число, що показує, яка частка реальної частинки речовини *X* еквівалентна одному Гідрогену у даній кислотно-основній реакції або одному електрону у даній реакції окиснення-відновлення.

Молярна концентрація еквівалента речовини – це відношення кількості еквівалента речовини до об’єму розчину:

$$c\left(f_{\text{екв}}(\text{X})\text{X}\right)=\frac{n\left(f_{\text{екв}}(\text{X})\text{X}\right)}{V(\text{X(p)})}=\frac{m(\text{X})}{M\left(f_{\text{екв}}(\text{X})\text{X}\right)\cdot V(\text{X(p)})}.$$

Одиниці вимірювання: моль/дм^3 або моль/л.

Розчин, що містить 1 моль речовини еквівалента в 1 дм^3 розчину, називається *однонормальним*; розчин, що містить 0,1 моль речовини еквівалента в 1 дм^3 розчину, називається *децинормальним*; розчин, що містить 0,01 моль речовини еквівалента в 1 дм^3 розчину, називається *сантинормальним*; розчин, що містить 0,001 моль речовини еквівалента в 1 дм^3 розчину, називається *мілінормальним*.

Термін „нормальний” розчин використовується лише тоді, коли фактор еквівалентності речовини менший за одиницю.

Позначення молярної концентрації речовини еквівалента в розчині така:

$c(f_{\text{екв}}(\text{X})\text{X})$, моль/дм^3, N розчин, н розчин.

Молярна концентрація речовини в розчині – це кількість речовини в молях (n(X)), що міститься у певному об’ємі V(X(p)) цього розчину:

$$c(\text{X})=\frac{n(\text{X})}{V(\text{X(p)})}$$

або

$$c(\text{X})=\frac{m(\text{X})}{M(\text{X})\cdot V(\text{X(p)})}.$$

Одиниці вимірювання: моль/дм^3 або моль/л.

Розчин з молярною концентрацією речовини, рівною 1 моль речовини в 1 дм^3 розчину, називається *одномолярним*; розчин з молярною концентрацією речовини, рівною 0,1 моль речовини в 1 дм^3 розчину, називається *децимолярним*; розчин з молярною концентрацією речовини, рівною 0,01 моль речовини в 1 дм^3 розчину, називається *сантимолярним*; розчин з молярною концентрацією речовини, рівною 0,001 моль речовини в 1 дм^3 розчину, називається *мілімолярним*.

Позначення молярної концентрації речовини у розчині така:

c(X), моль/дм^3, M розчин, [X], моль/дм^3.

В однакових об’ємах розчинів, що мають однакові молярні концентрації речовин, міститься однакове число молекул речовин.

Зв'язок молярної концентрації речовини у розчині з молярною концентрацією речовини еквівалента у розчині такий:

а) молярна концентрація речовини у розчині дорівнює молярній концентрації речовини еквівалента у розчині, помноженій на фактор еквівалентності:

$$c(\mathrm{X}) = c(f_{\text{екв}}(\mathrm{X})\mathrm{X}) \cdot f_{\text{екв}}(\mathrm{X})$$

б) молярна концентрація речовини еквівалента у розчині дорівнює молярній концентрації речовини у розчині, поділеній на фактор еквівалентності:

$$c(f_{\text{екв}}(\mathrm{X})\mathrm{X}) = c(\mathrm{X}) / f_{\text{екв}}(\mathrm{X})$$

Масова частка розчиненої речовини у розчині – це відношення маси (m) компонента X, що міститься у розчині, до загальної маси цього розчину [m(X(р))].

Масову частку розчиненої речовини у розчині виражають:

— у частках одиниці:

$$\omega(\mathrm{X}) = \frac{m(\mathrm{X})}{m(\mathrm{X(p)})};$$

— у відсотках:

$$\omega_{\%}(\mathrm{X}) = \frac{m(\mathrm{X})}{m(\mathrm{X(p)})} \cdot 100\%.$$

Зв'язок молярної концентрації речовини у розчині або молярної концентрації речовини еквівалента у розчині з масовою часткою розчиненої речовини в розчині:

$$c(\mathrm{X}) = \frac{10 \cdot \omega_{\%}(\mathrm{X}) \cdot \rho(\mathrm{X(p)})}{M(\mathrm{X})};$$

$$c(f_{\text{екв}}(\mathrm{X})\mathrm{X}) = \frac{10 \cdot \omega_{\%}(\mathrm{X}) \cdot \rho(\mathrm{X(p)})}{M(f_{\text{екв}}(\mathrm{X})\mathrm{X})}.$$

Іноді концентрацію розчину виражають через густину – ρ(X(р)), яка виражається в кг/м^3 або г/см^3, г/мл. Між густиною розчину та масовою часткою речовини розчині є пряма залежність: чим більша густина розчину, тим більша масова частка речовини в розчині.

Кількісний склад розчину зручно виражати за допомогою титру.

Титром називають концентрацію стандартного розчину, що дорівнює масі речовини, що міститься в 1 мл розчину. Наприклад, в 1 л 1 н розчину сульфатної кислоти міститься 49,04 г H_2SO_4, титр цього розчину становить:

$$T(\mathrm{H_2SO_4}) = \frac{49{,}04}{1000} = 0{,}04904 \text{ г/мл}.$$

Широко застосовується у практиці спосіб розрахунку результатів аналізу за допомогою *умовного титру робочого розчину* або *титру за визначуваною речовиною*. Він показує масу (г) визначуваної речовини, яка відповідає 1 мл робочого розчину. Наприклад,

$$T(\mathrm{NaOH/HCl}) = \frac{m(\mathrm{HCl})}{V(\mathrm{NaOH})} = \frac{c(\mathrm{NaOH})}{1000} \cdot M(\mathrm{HCl}).$$

Відомі наступні *прийоми титриметричного аналізу*: пряме титрування; зворотне титрування (або титрування за залишком); титрування замісника.

У методах *прямого титрування* визначувана речовина безпосередньо реагує з титрантом. Типовим прикладом прямого титрування є титрування кислоти лугом.

У методах *зворотного титрування* використовується два титрованих робочих розчина – основний і допоміжний. Спочатку до аналізованого розчину додається явний надлишок одного титрованого розчину, а потім – залишок цього розчину, що не вступив у реакцію, відтитровується іншим стандартним розчином. Цей прийом використовується, коли пряме визначення з тих або інших причин ускладнено. Наприклад, титрування солей амонію лугом у водному розчині практично не проводиться через складність встановлення ТЕ. У цьому випадку до аналізованого розчину солі амонію додається надлишок титрованого розчину лугу, залишок якого відтитровується кислотою.

Третім основним видом титриметричних визначень є *титрування замісника* (інші назви: непряме титрування, титрування за замісником, замісне титрування). У цьому методі до визначуваної речовини додають спеціальний реагент, що вступає з нею в реакцію. Один з продуктів взаємодії відтитровується робочим розчином.

Відомі й складніші титриметричні методики, які є комбінацією цих трьох основних. Розроблені також різні диференціальні титриметричні методики визначення декількох речовин в одному розчині без попереднього хімічного розділення компонентів. Так аналізують, наприклад, суміш сильної та слабкої кислот, визначають декілька катіонів в одному розчині та ін.

Сам процес титрування здійснюється методом окремих наважок або методом піпетування.

Метод окремих наважок полягає в тому, що декілька наважок речовини, зважених на аналітичних вагах, розчиняють у довільному об'ємі розчинника і титрують кожний розчин.

Метод піпетування полягає в тому, що титрують декілька разів однакові порції розчину, який відбирають за допомогою піпетки з мірної колби певної ємності, в якій розчинена наважка досліджуваної речовини. Відмітимо, що метод піпетування більш швидкий і менш трудомісткий, але поступається за точністю методу окремих наважок.

1.1. МЕТОД КИСЛОТНО – ОСНОВНОГО ТИТРУВАННЯ

До методу кислотно-основного титрування (методу нейтралізації) належать всі об'ємні визначення, основані на реакціях протолітичної взаємодії:

$$SH_2^+ + S^- \leftrightarrows 2SH,$$

зокрема для водних розчинів:

$$H_3O^+ + OH^- \leftrightarrows 2H_2O.$$

Цей метод використовують для визначення концентрації кислот (хлоридної, ацетатної та ін.), основ (натрій гідроксиду, динатрій карбонату, амоніаку та ін.), амфолітів (натрій гідрогенкарбонату, натрій дигідрогенфосфату та ін.).

Реакції кислотно-основної взаємодії характеризуються високою швидкістю, перебігають суворо стехіометрично.

Основними робочими розчинами методу нейтралізації є водні розчини сильних кислот (хлоридної, сульфатної, нітратної) концентрації від 0,05 до 1,0 моль/л та розчини лугів (гідроксидів натрію і калію) тієї ж концентрації. Розчини кислот є стійкими, тому можуть зберігатися без змін протягом тривалого часу. Розчини лугів теж стійки, але їх рекомендовано зберігати у парафінованому або фторопластовому посуді, щоб запобігти взаємодії зі склом. Слід також враховувати, що розчини лугів поглинають CO_2 з повітря. Робочі розчини кислот і лугів виготовляють приблизної концентрації, а потім установлюють їх точну концентрацію за допомогою вихідних речовин.

Для побудови кривих титрування необхідно виконати чотири типи розрахунків, які відповідають різним ділянкам кривої титрування: 1 – до початку титрування; 2 – до ТЕ; 3 – у ТЕ; 4 – за ТЕ.

По абсцисі відкладають або об'єм титранта (в мл), або *ступінь відтитрованості* f (частку відтитрованої речовини), що виражається відношенням кількості доданого титранту до вихідної кількості речовини, яку титрують:

$$f = \frac{c_\tau \cdot V_\tau}{c_\circ \cdot V_\circ},$$

де c_τ і $c_\circ$ – молярні концентрації еквівалентів розчинів титранту і речовини, яку титрують, відповідно; $V_\circ$ – вихідний об'єм розчину речовини, яку титрують; V_τ – доданий об'єм розчину титранту.

Величину ступеня відтитрованості f можна виразити у відсотках. Зрозуміло, що на початку титрування: $f = 0$ (0%), до ТЕ: $f < 1$ (< 100%), після ТЕ: $f > 1$ (> 100%).

По ординаті відкладають або змінний параметр (іноді величину, яка йому пропорційна), або логарифм змінного параметру. Змінним параметром для побудови кривих титрування є величина pH розчину.

Розрахунок концентрацій гідроген-іонів зазвичай проводять з точністю до двох значливих цифр. Така точність є достатньою для вибору індикатору та оцінювання індикаторних погрішностей титрування. Тому навіть за можливості більш точного розрахунку концентрації гідроген-іонів, значення pH округляють до другого знаку після коми.

Для виявлення точки еквівалентності у методі кислотно-основного титрування найширшого розповсюдження отримали кольорові індикатори, забарвлення яких залежить від pH розчину (табл. 3). Індикатори методу нейтралізації є слабкими органічними кислотами або основами, молекулярна форма яких має інше забарвлення, ніж іонна. Інтервал кислотності розчину, у межах якого відбувається помітна оком людини зміна забарвлення індикатору, називається *інтервалом переходу індикатору*. Відмітимо, що кислотно-основні індикатори змінюють своє забарвлення в області інтервалу переходу незалежно від того, досягнута або не досягнута точка еквівалентності.

Таблиця 3. **Найбільш поширені індикатори методу нейтралізації**

Індикатор	Забарвлення		Інтервал переходу pH
	кислотної форми	лужної форми	
Кристалічний фіолетовий	зелене	фіолетове	0,0 … 2,0
Тропеолін 00	червоне	жовте	1,4 … 3,2
Бромфеноловий синій	жовте	синє	3,0 … 4,6
Метиловий оранжевий	рожеве	жовте	3,0 … 4,4
Метиловий червоний	червоне	жовте	4,4 … 6,2
Лакмус	червоне	синє	5,0 … 8,0
Бромтимоловий синій	жовте	синє	6,0 … 7,6
Феноловий червоний	жовте	червоне	6,8 … 8,0
Крезоловий пурпуровий	жовте	пурпурове	7,4 … 9,0
Фенолфталеїн	–	малинове	8,2 … 10,0
Тимолфталеїн	–	синє	9,4 … 10,6
Алізариновий жовтий	жовте	фіолетове	10,1 … 12,1

У межах інтервалу переходу індикатору є значення pH, у якому спостерігається найбільш помітна оком людини зміна кольору індикатора. Це значення pH називається *показником титрування індикатора* й позначається pT. Умовою правильного визначення ТЕ є якнайменша різниця значень pT вибраного індикатору і pH розчину в точці еквівалентності. Досить часто титрування закінчується або раніше, або пізніше моменту досягнення ТЕ, тому виникає систематична погрішність, яку називають *індикаторною погрішністю титрування* і виражають як різницю між вихідною кількістю титранту та тією кількістю його, що залишалась після досягнення КТТ, розрахованою за величиною pH у момент зміни забарвлення індикатору. Вірний вибір індикатору дозволяє звести цю погрішність до мінімальної величини.

Має значення і помилка титрування, викликана кислотно-основною природою pH–індикаторів. Із зменшенням кількості індикатору ця помилка зменшується, у зв'язку з чим слід обходитися мінімальною кількістю індикатора.

Лабораторна робота №1

ВИЗНАЧЕННЯ АЦЕТАТНОЇ КИСЛОТИ У СТОЛОВОМУ ОЦТІ

Мета і завдання: закріпити теоретичні знання щодо титриметричних методів аналізу на практиці, методом кислотно-основного титрування визначити масову концентрацію ацетатної кислоти у пробах столового оцту.

Обладнання та хімічний посуд: бюретка місткістю 25,00 см^3; піпетка місткістю 10,00 см^3; колби мірні місткістю 100,00 см^3; колби конічні для титрування місткістю 250 см^3.

Реактиви та матеріали: натрій гідроксид, NaOH, 0,1000 М водний розчин (приготовлений з фіксаналу); індикатор фенолфталеїн, 1%-вий (мас.) етанольний розчин; проби столового оцту для аналізу.

Теоретична частина

Визначення базується на нейтралізації ацетатної кислоти розчином натрій гідроксиду. Для вибору індикатора й урахування погрішностей титрування будують криву титрування, наприклад, 100,0 см^3 0,1000 М розчину ацетатної кислоти 0,1000 М розчином натрій гідроксиду.

Ацетатна кислота є слабкою кислотою: $\mathrm{K}^a_{\mathrm{CH_3COOH}} = 1{,}75\cdot10^{-5}$.

За умовами: $c_\circ = c_\tau = 0{,}1000$ моль/дм^3, $V_\circ = 100{,}0$ см^3.

До початку титрування:

$$\left[\mathrm{H^+}\right] = \sqrt{\mathrm{K}^a_{\mathrm{CH_3COOH}}\cdot c_\circ} = \sqrt{1{,}75\cdot10^{-5}\cdot0{,}1000} = 1{,}32\cdot10^{-3}\ \text{моль/дм}^3,\ \mathrm{pH} = 2{,}88.$$

До точки еквівалентності. У будь-який момент титрування в розчині існує буферна суміш, що складається з невідтитрованої ацетатної кислоти та утвореного внаслідок реакції натрій ацетату. Оскільки pH буферної суміші практично не залежить від розбавлення, розрахунок проводимо без урахування зміни об'єму розчину:

$$\left[\mathrm{H^+}\right] = \mathrm{K}^a_{\mathrm{CH_3COOH}}\frac{100-f}{f}.$$

Наприклад, у разі додавання 50,0 мл натрій гідроксиду (f = 50 %):

$$\left[\mathrm{H^+}\right] = 1{,}75\cdot10^{-5}\frac{100-50}{50} = 1{,}75\cdot10^{-5}\ \text{моль/дм}^3,\qquad \mathrm{pH} = 4{,}76.$$

У точці еквівалентності. У розчині знаходиться слабка основа (ацетат-іон), тому:

$$\left[\mathrm{H^+}\right] = \sqrt{\frac{2\cdot\mathrm{K_w}\cdot\mathrm{K}^a_{\mathrm{CH_3COOH}}}{c_\circ}} = \sqrt{\frac{2\cdot1{,}0\cdot10^{-14}\cdot1{,}75\cdot10^{-5}}{0{,}1000}} = 1{,}9\cdot10^{-9}\ \text{моль/дм}^3,$$

$$\mathrm{pH} = 8{,}72.$$

За точкою еквівалентності. Величина pH розчину визначається лише надлишком доданого титранту, тому що ацетат-іон є слабкою основою. Розрахунок pH проводиться за формулою:

$$\left[\mathrm{OH^-}\right] = c_\circ\frac{V_\tau - V_\circ}{V_\tau + V_\circ},\qquad \mathrm{pH} = 14 - \mathrm{pOH}.$$

Результати розрахунків наведено у табл. 4.

Таблиця 4. **Зміна величини pH під час титрування 0,1000 М розчину CH_3COOH 0,1000 М розчином NaOH**

f, %	Склад розчину, %		pH-визначаючий компонент	Формула розрахунку $[H^+]$	pH
	CH_3COOH	CH_3COO^-			
0	100,0	–	CH_3COOH	$\left[\mathrm{H^+}\right] = \sqrt{\mathrm{K}^a_{\mathrm{CH_3COOH}}\cdot c_\circ}$	2,88
50,0	50,0	50,0	CH_3COOH + CH_3COO^-	$\left[\mathrm{H^+}\right] = \mathrm{K}^a_{\mathrm{CH_3COOH}}\frac{100-f}{f}$	5,06
90,0	10,0	90,0	– « –	– « –	5,76
99,0	1,0	99,0	– « –	– « –	6,76
100,0	–	100,0	CH_3COO^-	$\left[\mathrm{H^+}\right] = \sqrt{\frac{2\cdot\mathrm{K_w}\cdot\mathrm{K}^a_{\mathrm{CH_3COOH}}}{c_\circ}}$	8,72
101,0	–	100,0 + 1,0 NaOH	NaOH	$\left[\mathrm{H^+}\right] = \frac{\mathrm{K_w}(V_\circ + V_\tau)}{c_\circ(V_\tau - V_\circ)}$	10,70
110,0	–	100,0 + 10,0 NaOH	– « –	– « –	11,67

За даними табл. 4 будуємо криву титрування (рис. 11). Зазначимо, що для розрахунків і побудови кривих титрування доцільно використовувати електронні таблиці Excel.

Оскільки ТЕ відповідає pH 8,72, титрування проводять з фенолфталеїном, різка зміна забарвлення якого відбувається при pH 9,00. Якщо для титрування слабкої кислоти сильною основою використовують індикатор з pT > $\mathrm{pH_{TE}}$, відносна погрішність титрування у цьому випадку визначається надлишком доданого титранту, оскільки розчин перетитровано:

$$\Delta,\% = +\frac{(V_\circ + V_\tau)\cdot10^{-(14-\mathrm{pT})}}{c_\circ V_\circ}\cdot100.$$

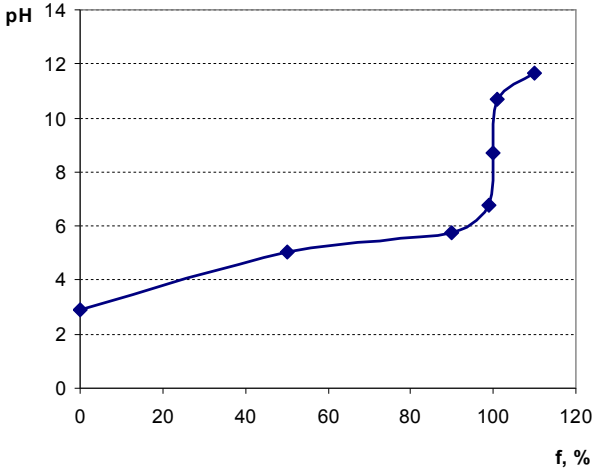


Рисунок 11 – Крива титрування 0,1000 М розчину ацетатної кислоти 0.1000 М розчином натрій гідроксиду.

Якщо титрування слабкої кислоти сильною основою проводять у присутності індикатору з $pT < pH_{TE}$, то у момент зміни забарвлення індикатору деяка кількість кислоти заливається невідтитрованою. Рівновага між недотитрованою кислотою та утвореною внаслідок титрування спряженою основою описується константою кислотності:

$$K^a_{HA} = \frac{[H^+]\cdot[A^-]}{[HA]}.$$

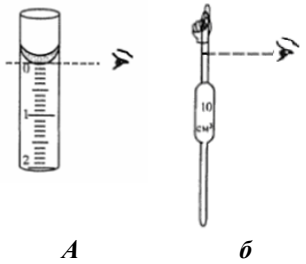
Звідси $$\frac{\text{невідтитр. HA}}{\text{відтитров. HA}} = \frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{[H^+]}{K^a_{HA}} = \frac{10^{-pT}}{K^a_{HA}} = \frac{a}{b}$$

Оскільки $a+b=100\%$, то відносна погрішність титрування у цьому випадку дорівнюватиме:

$$-\Delta,\% = \frac{a}{a+b}\cdot 100.$$

Вірний вибір індикатору дозволяє звести відносну погрішність титрування до мінімальної величини. *Інтервал переходу забарвлення індикатору повинен лежати у межах стрибка титрування.* Межі стрибка титрування визначаються точністю титрування, зазвичай це $\pm 0{,}1$ %, хоча можуть бути й інші вимоги.

Методика виконання роботи



А *б*

Рисунок 12 – Правильне положення очей:

а – при заповненні бюретки робочим розчином до мітки;
б – при установці меніску рідини на рівні мітки піпетки

Бюретку заповнити робочим розчином NaOH (рис. 12, *а*) згідно з правилами щодо заповнення бюреток розчином титранту.

У мірну колбу на 100,00 см^3 перенести піпеткою 10,00 см^3 (рис. 12, *б*) столового оцту, розбавити дистильованою водою до мітки, перемішати.

Піпеткою відібрати по 10,00 см^3 одержаного розчину у три конічні колби, додати у кожну по 1-2 краплі індикатору і титрувати робочим розчином NaOH до появи малинового забарвлення, що не зникає при перемішуванні протягом 30 сек.

Результати вимірювання об'ємів робочого розчину, витрачених на титрування (рис. 13) кожного з трьох паралельних дослідів записати у лабораторний журнал (відмінність між ними не повинна перевищувати 0,05 см^3). Середній об'єм розчину NaOH, витрачений на титрування, розрахувати як середнє арифметичне за формулою:

$$\overline{V}(\text{NaOH}) = \tfrac{1}{3}\cdot\left(V_1(\text{NaOH}) + V_2(\text{NaOH}) + V_3(\text{NaOH})\right).$$

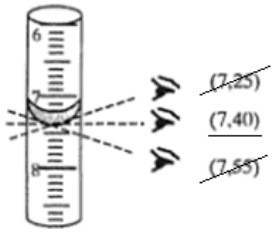


Рисунок 13 – Відлік по бюретці об'єму розчину, витраченого на титрування

Масу ацетатної кислоти в досліджуваному розчині розрахувати за формулою:

$$m(CH_3COOH) = \frac{c(\text{NaOH})\cdot\overline{V}(\text{NaOH})\cdot M(CH_3COOH)\cdot V_к}{V_п\cdot 1000},$$

де c(NaOH) – концентрація розчину NaOH, моль/дм^3; $\overline{V}$(NaOH) – середній об'єм розчину NaOH, витрачений на титрування, см^3; $M(CH_3COOH)$ – молярна маса ацетатної кислоти, г/моль; $V_к$ – місткість колби, см^3; $V_п$ – об'єм проби, см^3.

Отримати у викладача дійсну маси кислоти у розчині та розрахувати відносну похибку визначення (Δ,%) за формулою:

$$\Delta = \frac{m_{дійсна} - m(CH_3COOH)}{m_{дійсна}}\cdot 100,\%.$$

Проаналізувати одержані результати, зробити висновки.

1.2. Методи комплексометричного титрування

Методи комплексометричного титрування засновані на реакціях утворення комплексних сполук. Широкого використання в аналізі реакції комплексоутворення знайшли з 60-х років XX ст., коли в практику аналітичної хімії увійшли *комплексони* – група поліамінополікарбонових кислот та їх солей, які під час взаємодії з катіонами металів утворюють стійкі, малодисоційовані, добре розчинні у воді комплексні сполуки. Титриметричний метод аналізу, заснований на взаємодії іонів металів з комплексонами, називається *комплексонометрією*. В аналітичній практиці частіше за все використовують комплексон ІІІ (трилон Б), який є натрієвою сіллю етилендіамінтетраацетатної кислоти (умовна формула Na_2H_2Y, ЕДТА). Реакції взаємодії різних катіонів з ЕДТА у розчині йдуть за рівняннями:

$$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} = MgY^{2-} + 2H^+;\quad Ca^{2+} + H_2Y^{2-} = CaY^{2-} + 2H^+;$$

$$Al^{3+} + H_2Y^{2-} = AlY^- + 2H^+;\qquad Bi^{3+} + H_2Y^{2-} = BiY^- + 2H^+;$$

$$Th^{4+} + H_2Y^{2-} = ThY + 2H^+;\qquad Zr^{4+} + H_2Y^{2-} = ZrY + 2H^+.$$

Бачимо, що незалежно від заряду катіону в реакції комплексоутворення бере участь лише один аніон та виділяється два протони, тобто *молярні маси еквівалентів титранта (трилону Б) і катіону, що визначається, дорівнюють їх молярним масам*. Утворення внаслідок реакції титрування тільки сполук складу 1:1 (MY) і відсутність в умовах титрування продуктів ступінчастого комплексоутворення є великою перевагою комплексонометрії, спрощуючи, зокрема, теоретичне обґрунтування різних практичних методик визначення індивідуальних елементів та їх сумішей без попереднього хімічного розділення компонентів.

У комплексонометрії найчастіше використовують індикатори хромоген чорний спеціальний ЕТ-00 ($C_{20}H_{13}O_7N_3S$) і мурексид ($C_8H_6N_6O_6$).

Хромоген чорний спеціальний ЕТ-00 виявляє кислотно-основні властивості. Кислотно-основна рівновага цього індикатора описується рівнянням:

$$\underset{\text{червоний}}{H_2Ind^-} \overset{\text{pH 6,3}}{\Leftrightarrow} \underset{\text{синій}}{HInd^{2-}} \overset{\text{pH 11,6}}{\Leftrightarrow} \underset{\text{оранжевий}}{Ind^{3-}}.$$

Оскільки метали утворюють комплекси червоного кольору, хромоген чорний спеціальний ЕТ-00 використовують як індикатор тільки в області pH 6,3…11,6, де він має синє забарвлення. З катіонами двовалентних металів (магнію та ін.) він утворює комплекси винно-червоного кольору:

$$\underset{\text{синій}}{Me^{2+} + HInd^{2-}} \Leftrightarrow \underset{\text{винно-червоний}}{MeInd^- + H^+}.$$

Але ці комплексні сполуки менш стійкі порівняно з комплексами, які утворюють іони металів з трилоном Б. Тому під час подальшого титрування трилоном Б ці комплекси руйнуються: іони металу зв'язуються трилоном Б, аніони індикатору переходять у розчин, надаючи йому синього забарвлення:

$$\underset{\substack{\text{винно-}\\\text{червоний}}}{MeInd^-} + \underset{\text{безбарвний}}{[H_2Y]^{2-}} \Leftrightarrow \underset{\text{безбарвний}}{[MeY]^{2-}} + \underset{\text{синій}}{HInd^{2-}} + H^+.$$

Найбільш чітко забарвлення розчину змінюється в лужному середовищі за pH 8...10. Тому до розчину, що титрують, додають амоніачний буферний розчин ($NH_4OH + NH_4Cl$), який нейтралізує H^+ - іони, що виділяються під час реакції.

Хромоген чорний спеціальний ЕТ-00 рекомендовано застосовувати для титрування катіонів магнію, кальцію, стронцію та мангану(II) у лужних розчинах. За його присутності можна титрувати також цинк, кадмій, плюмбум і деякі інші іони металів, проте часто більш зручно титрувати їх за більш низьких значень pH з іншим індикатором.

Мурексид – амонійна сіль пурпурової кислоти – змінює своє забарвлення залежно від pH розчину та в присутності деяких катіонів. Спрощено рівноваги у розчині мурексиду можна відобразити схемою:

$$\underset{\text{червоно-фіолетовий}}{H_4Ind^-} \overset{\text{pH 9,2}}{\Leftrightarrow} \underset{\text{фіолетовий}}{H_3Ind^{2-}} \overset{\text{pH 10,9}}{\Leftrightarrow} \underset{\text{блакитний}}{H_2Ind^{3-}}.$$

З Ca^{2+}- іонами мурексид утворює сполуку червоного кольору, з іонами Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} – жовтого. Під час комплексонометричного визначення з мурексидом, наприклад, ніколу, титрування в амонійному середовищі проводять до зміни жовтого забарвлення комплексу NiH_4Ind^+ у фіолетово-блакитне, властиве вільному індикатору за цієї величини pH.

Аніон цього індикатору Ind^- взаємодіє в лужному середовищі з двозарядними катіонами деяких металів за схемою:

$$\underset{}{Me^{2+}} + \underset{\substack{\text{синьо-}\\\text{фіолетовий}}}{Ind^-} \Leftrightarrow \underset{\text{червоний}}{MeInd^+}$$

У методі комплексонометричного титрування іноді використовують й інші індикатори: пірокатехиновий фіолетовий (ПФ), ксиленовий оранжевий (КО) (найчастіше використовують за pH 1,5…3,0), кислотний хром синій К, сульфосаліцилову кислоту та ін. У правильно вибраного індикатора інтервал переходу повинен повністю або частково співпадати зі стрибком титрування.

Реакції з використанням комплексонів мають найбільше значення серед титриметричних методів, основаних на реакціях комплексоутворення. Стійкі координаційні сполуки з комплексонами утворюють практично всі катіони, тому методи комплексонометрії є універсальними і застосовуються в аналізі широкого кола різноманітних об’єктів.

Залежно від стійкості координаційних сполук з титрантом та індикатором, а також інших особливостей реагуючої системи застосовують методи як прямого титрування, так і титрування замісника й за залишком. Прямим титруванням з різними індикаторами визначають $Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}$ та ін. Велика кількість елементів не може бути визначена методами прямого титрування. Причинами можуть бути або відсутність індикатора для тих умов, в яких іон існує у розчині, або недостатня швидкість реакції комплексоутворення за звичайних умов, або блокування індикатора, або ще будь-які особливості.

Точність комлексонометричних визначень складає 0,2…0,3 %.

Методи комплексонометрії удосконалюються і сьогодні. Синтезуються нові типи більш селективних комплексонів, нові індикатори. Отже, можливості використання комплексонометрії розширюються.

Лабораторна робота № 2

ВИЗНАЧЕННЯ ТВЕРДОСТІ ВОДИ

Мета і завдання: закріпити теоретичні знання щодо титриметричних методів аналізу на практиці, провести аналіз досліджуваних зразків води і визначити в них загальну, кальцієву і магнієву твердість методом комплексонометричного титрування.

Обладнання та хімічний посуд: бюретка місткістю 25,00 $см^3$; колби мірні місткістю 100,00 $см^3$; циліндр мірний місткістю 10,0 $см^3$; колби конічні для титрування місткістю 250 $см^3$.

Реактиви та матеріали: трилон Б ($Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$), 0,0500 М водний розчин (приготовлений з фіксаналу); амоніачний буферний розчин, pH 9...10 (водний розчин 20 г NH_4Cl, 100,00 $см^3$ 25%-вого NH_3 у мірній колбі на 1 л); натрій гідроксид, NaOH, 2 М водний розчин; вода дистильована, H_2O; індикатор хромоген чорний спеціальний ЕТ-00 (суха суміш з NaCl у співвідношенні 1:100); індикатор мурексид (суха суміш з NaCl у співвідношенні 1:100); зразки води (водопровідної, природної тощо) для аналізу.

Теоретична частина

Твердість води – сукупність властивостей, зумовлених вмістом у воді катіонів кальцію і магнію. Її характеризують молярною концентрацією еквівалентів ($f_{екв} = ½$) кальцію і магнію та виражають у ммоль/л.

Під *загальною* твердістю води розуміють сумарний вміст Ca^{2+} і Mg^{2+}-катіонів у воді. Катіони Ca^{2+} зумовлюють *кальцієву* твердість води, а катіони Mg^{2+} – *магнієву* твердість води.

За величиною твердості розрізняють воду:

- *дуже м'яку* (загальна твердість такої води менша 1,5 ммоль/л),
- *м'яку* (загальна твердість 1,5…4 ммоль/л),
- *середньої твердості* (загальна твердість 4…8 ммоль/л),
- *тверду (*загальна твердість 8…12 ммоль/л),
- *дуже тверду* (загальна твердість такої води перевищує 12 ммоль/л).

У практиці хімічного аналізу визначення загальної твердості води використовується дуже широко: для визначення загальної твердості природної води, водопровідної води та ін. В Україні, згідно з ДСТУ ISO 6059-2003, припустима твердість води, що використовується для господарсько-питного водопостачання, не повинна перевищувати 7,00 ммоль/л.

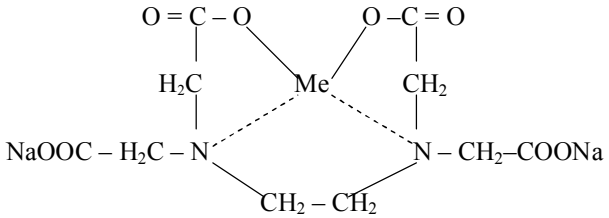
Відносно процесів пом'якшення води розрізняють тимчасову та постійну твердість води. Загальна твердість води є сумою тимчасової та постійної твердості води.

Тимчасова (карбонатна) твердість води зумовлена наявністю тієї частини катіонів Ca^{2+} і Mg^{2+}, яка еквівалентна гідрогенкарбонатним іонам HCO_3^-, що містяться у воді. Вона усувається під час кип'ятіння: гідрогенкарбонати розкладаються та випадають в осад.

Постійна твердість води зумовлена наявністю у воді хлоридів і сульфатів кальцію і магнію. Ці солі під час кип'ятіння залишаються в розчині, тому постійна твердість при кип'ятінні не зменшується.

Загальну твердість води визначають прямим титруванням проби води в амонійному буфері розчином ЕДТА в присутності хромогену чорного ЕТ-00. Важкі метали заздалегідь осаджують у формі сульфідів або маскують ціанідом. Твердість води, зумовлену присутністю солей Кальцію, можна визначити титруванням проби з мурексидом у лужному середовищі, а потім за різницею розрахувати твердість, викликану присутністю солей Магнію.

Графічна формула комплексонатів двовалентних металів:



Титруванню Mg^{2+} і Ca^{2+} не заважає велика кількість натрій хлориду, тому ці елементи можна комплексонометрично визначати у морській воді.

Методика виконання роботи

1. Визначення загальної твердості води. У конічну колбу помістити 100,00 мл води для аналізу (відміряти мірною колбою), додати 5,0 мл амоніачного буферного розчину та декілька мг (на кінчику шпателя) індикатора хромогену чорного спеціального ЕТ-00 до появи добре помітного, але не дуже темного винно-червоного забарвлення розчину. Титрувати вміст колби робочим розчином трилону Б (ЕДТА) до переходу винно-червоного забарвлення в синє. Наприкінці титрування титрант слід додавати по одній краплі, щоб червонуватий відтінок забарвлення абсолютно зник. Якщо виникає сумнів, чи закінчити титрування, слід зробити відлік і додати ще краплю розчину. Якщо забарвлення зміниться, титрування ще не закінчене.

Титрування провести не менше, ніж три рази для одержання відтворюваних результатів (відмінність між паралельними дослідами не повинна перевищувати 0,05 мл). За результатами розрахувати середній об'єм титранта.

Загальну твердість води розрахувати за формулою:

$$\text{Тв}_{\text{заг.}} = \frac{c(\text{ЕДТА}) \cdot V(\text{ЕДТА})}{V(\text{H}_2\text{O})} \cdot 1000, \text{ ммоль/л.}$$

2. Визначення кальцієвої твердості води. У конічну колбу помістити 100,00 мл води для аналізу, додати 5,0 мл 2 М розчину натрій гідроксиду та декілька мг (на кінчику шпателя) мурексиду. Повільно титрувати вміст колби робочим розчином трилону Б до переходу рожевого забарвлення в синьо-фіолетове, що не зникає протягом 3 хв.

Титрування провести не менше, ніж три рази для одержання відтворюваних результатів (відмінність між паралельними дослідами не повинна перевищувати 0,05 мл). За результатами розрахувати середній об'єм титранта.

Твердість, зумовлену присутніми у воді солями Кальцію, розрахувати за формулою:

$$\text{Тв}_{\text{Ca}} = \frac{c(\text{ЕДТА}) \cdot V(\text{ЕДТА})}{V(\text{H}_2\text{O})} \cdot 1000, \text{ ммоль/л.}$$

3. Визначення магнієвої твердості води. За відомими величинами загальної і кальцієвої твердості води розрахувати твердість води, зумовлену присутністю у воді солей Магнію:

$$\text{Тв}_{\text{Mg}} = \frac{c(\text{ЕДТА}) \cdot (V(\text{ЕДТА})^{\text{Ca+Mg}} - V(\text{ЕДТА})^{\text{Ca}})}{V(\text{H}_2\text{O})} \cdot 1000, \text{ ммоль/л}$$

або

$$\text{Тв}_{\text{Mg}} = \text{Тв}_{\text{заг}} - \text{Тв}_{\text{Ca}}, \text{ ммоль/л.}$$

Проаналізувати одержані результати, зробити висновки.

Контрольні запитання

1. Дайте визначення титриметричного методу аналізу. Які вимоги висувають до реакцій титриметричного аналізу?
2. Які розчини називають робочими? Назвіть способи виготовлення робочих розчинів.
3. Які речовини називаються вихідними речовинами, які вимоги висуваються до них? У чому полягає операція стандартизації титранту?
4. Що називають точкою еквівалентності, кінцевою точкою титрування?
5. Назвіть основні прийоми титриметричних визначень, дайте характеристику та наведіть приклади.
6. Як виражають концентрацію речовини в титриметричному аналізі? Як пов'язана молярність речовини з титром цієї речовини? Як пов'язані між собою титр речовини і титр цієї речовини за визначуваною речовиною?

Завдання для самостійної роботи

1. Оцтова есенція – це розчин ацетатної кислоти (CH_3COOH) з масовою часткою 80 %. Які маси оцтової есенції та води необхідно взяти, щоб приготувати розчин ацетатної кислоти масою 200 г з масовою часткою речовини 3 %, який вживають в їжу? Густину оцтової есенції прийняти за одиницю.
2. На титрування солей кальцію у 5,00 мл молока було витрачено 10,62 мл 0,0500 моль/л розчину комплексону III. Розрахувати вміст (мас.%) солей Кальцію в молоці, якщо густина молока ρ=1,027г/см³.
3. З використанням електронних таблиць Excel розрахувати й побудувати криву титрування 0,0200 моль/л ацетатної кислоти 0,0200 моль/л розчином NaOH, обґрунтувати вибір індикатора.
4. Під час визначення карбонатної твердості води на титрування 200,0 мл води витратили 10,25 мл 0,1 М розчину HCl (K = 0,9845). Під час визначення загальної твердості на 100,0 мл тієї ж води витратили 15,12 мл 0,05 М розчину ЕДТА (K = 0,8918). Розрахувати карбонатну, загальну і постійну твердість води.
5. Для визначення загальної твердості на титрування 100,0 мл води витратили 15,40 мл розчину ЕДТА з титром 0,005420 г/мл. Для визначення постійної твердості 200,0 мл тієї ж води прокип'ятили, осад, що випав, відфільтрували, фільтрат довели до 250,0 мл. На титрування 100,0 мл фільтрату витратили 10,50 мл того ж розчину ЕДТА. Розрахувати карбонатну, загальну та постійну твердість води.
6. На титрування 20,00 мл мінеральної води з індикатором хромогеном чорним спеціальним ЕТ-00 було витрачено 12,25 мл розчину трилону Б концентрації 0,01025 моль/л. Після осадження іонів кальцію у вигляді кальцій оксалату на титрування 20,00 мл води було витрачено 8,50 мл розчину того ж титранта. Розрахуйте вміст (мг/л) кальцію і магнію в аналізованій мінеральній воді.

Завдання для навчально-дослідницької роботи студентів

1. Дослідити вплив зростаючих кількостей цукрози або глюкози на титрування розчинів різних кислот робочим розчином NaOH.

2. Розробити методику визначення хлоридної й ацетатної кислот при їх сумісній присутності: а) з використанням індикаторів; б) потенціометричним методом. Початкові концентрації кислот – 0,1 моль/л.

3. Дослідити вплив зростаючих концентрацій CH_3COONa на титрування 0,01 моль/л розчину CH_3COOH при різних температурах розчином NaOH.

4. Дослідити вплив зростаючих кількостей нейтральних солей (KNO_3, NaCl, K_2SO_4, Na_2SO_4 тощо) і pT індикаторів (тимолфталеїн, тимоловий синій, фенолфталеїн тощо) на титрування розчинів ацетатної й оксалатної кислот.

5. Дослідити вплив іонної сили розчину на титрування 0,05 моль/л розчину лимонної кислоти 0,1 моль/л розчином NaOH у присутності різних кількостей солей NaCl, KCl, $MgCl_2$, NH_4Cl.

6. Дослідити зміни кислотності молока протягом тижня у разі зберігання його в холодильнику та при кімнатній температурі.

7. Дослідити вплив вітаміну С на зміни кислотності вітамінізованого молока. Визначити кислотність вітамінізованого молока різних виробників (5...10 зразків). Результати визначення обробити методами математичної статистики з використанням електронних таблиць Excel.

8. Встановити і порівняти кислотність продуктів кондитерського виробництва одного сорту, але різних виробників. Статистичну обробку результатів провести з використанням електронних таблиць Excel.

9. Дослідити зміни кислотності різних видів желейного мармеладу (на агарі, пектині, з додаванням різних добавок – регуляторів консистенції) залежно від тривалості його зберігання (доба, тиждень, 2-3 тижня).

10. Розробити методику визначення числа омилення, замінив етанольний розчин КОН розчином в ізопропанолі.

11. Установити залежність тривалості кип’ятіння розчину КОН зі сталими масами жиру (олії) від природи об’єкта аналізу (соняшникова олія, вершкове масло, сало та ін.).

12. Дослідити вплив твердості водопровідної і природної (річної, озерної, джерельної, колодязної) води на її окиснюваність.

13. Опрацювати методику прямого титрування розчину аскорбінової кислоти у присутності сульфатної кислоти і крохмалю розчином йоду. Встановити вплив зростаючих кількостей глюкози і цукрози на титрування аскорбінової кислоти.

14. Дослідити швидкість гідролізу крохмалю залежно від його кількості і природи (пшеничний, картопляний, кукурудзяний). Статистичну обробку результатів провести з використанням електронних таблиць Excel.

15. Порівняти результати визначення вмісту іонів кальцію і магнію у м’ясопродуктах одного виду, але різних виробників (5...10 зразків). Статистичну обробку результатів провести з використанням електронних таблиць Excel.

Розділ 2
ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Електрохімічні методи – це методи якісного і кількісного аналізу речовин у газуватому, рідкому (в розчинах і розплавах) або твердому стані, які ґрунтуються на електрохімічних явищах у досліджуваному середовищі або на межі поділу фаз і пов'язані зі зміною структури, хімічного складу та концентрації. Будь-який електричний параметр (потенціал, сила струму, опір тощо), що функціонально пов’язаний з концентрацією (активністю) компонента, який потрібно визначити, і піддається правильному вимірюванню, може слугувати аналітичним сигналом. Необхідним і основним елементом будь-яких електрохімічних вимірювань є електрохімічна комірка – система, що складається з пари електродів, занурених у досліджуваний розчин електроліту. Один з електродів – індикаторний або робочий, другий – електрод порівняння. Може бути і третій електрод – допоміжний. Класифікацію електрохімічних методів аналізу за параметром електрохімічної комірки, що вимірюється наведено у табл. 5.

Таблиця 5. **Класифікація електрохімічних методів аналізу за параметром електрохімічної комірки**

Параметр, який вимірюється	**Умови вимірювання**	**Метод**
Потенціал E, В	$I = 0$	Потенціометрія
Сила струму I, мкА	$I = f(E_{\text{наклад}})$	Вольтамперометрія
Кількість електрики Q, Кл	I = const або E = const	Кулонометрія
Питома електропровідність χ, См·см$^{-1}$	I_∞ (1000 Гц)	Кондуктометрія
Вага m, г	I = const або E = const	Електрогравіметрія

Електрохімічні методи ділять на три групи: 1– методи, що базуються на електродних реакціях, які проходять за відсутності струму (*потенціометрія*); 2 – методи, що базуються на електродних реакціях, які проходять під дією струму (*електрогравіметрія, вольтамперометрія, кулонометрія*); 3 – методи, що базуються на вимірюваннях без перебігу електродної реакції (*кондуктометрія* – низькочастотне титрування; *осцилометрія* – високочастотне титрування). Загальну класифікацію методів наведено на рис. 14.

Електрохімічні методи аналізу використовуються як для прямих вимірювань, заснованих на функціональній залежності «аналітичний сигнал – активність (концентрація) компонента», так і для інструментального встановлення точки еквівалентності реакцій під час титрування.

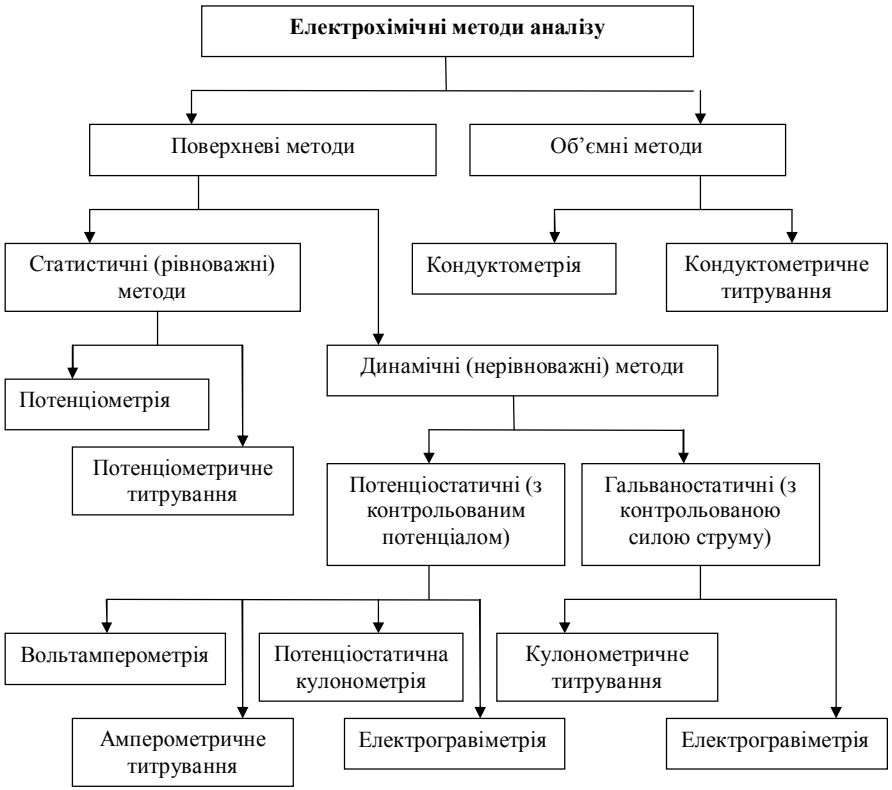


Рисунок 14 – Загальна класифікація електрохімічних методів аналізу

Електрохімічні методи аналізу вирізняються високою чутливістю, точністю, простотою апаратури, у деяких випадках – можливістю автоматизації й дистанційного запису результатів вимірювань. Серед них є *безеталонні* (кулонометрія) і *багатоелементні* (вольтамперометрія) методи, що у деяких випадках вигідно відрізняє їх від альтернативних методів. Слід відмітити універсальність електрохімічних методів, можливість їх використання для визначення неорганічних і органічних речовин у різних природних і технічних об'єктах, причому досить часто без складної пробопідготовки. Особливий інтерес викликає використання електрохімічних методів аналізу у проточних методах аналізу. Поєднання електрохімічного детектування з ферментативними реакторами успішно використовується у проточно-інжекційному аналізі. Все це обумовлює широке використання електрохімічних методів аналізу в хімії, біології, медицині, для моніторингу об'єктів навколишнього середовища тощо.

2.1. Потенціометричні методи аналізу

Потенціометричні методи базуються на вимірюванні потенціалів різних електродів або, більш точно, електрорушійних сил (ЕРС) різних ланцюгів. В основі потенціометричних вимірювань лежить залежність рівноважного потенціалу електрода від активності (концентрації) іона, вміст якого визначають. Для вимірювань необхідно зібрати гальванічний елемент із підходящого індикаторного електроду та електроду порівняння, а також мати прилад для вимірювання потенціалу індикаторного електроду в умовах, близьких до термодинамічних, тобто без відводу помітного струму від гальванічного елементу при замиканні ланцюга.

Індикаторні електроди. Індикаторним електродом є півелемент, що складається з відповідного електроду і містить потенціалвизначальний компонент, активність якого належить поміряти або простежити за зміною у процесі хімічної реакції концентрації речовини, що бере участь в електрохімічній реакції. Класифікацію індикаторних електродів наведено на рис. 15.

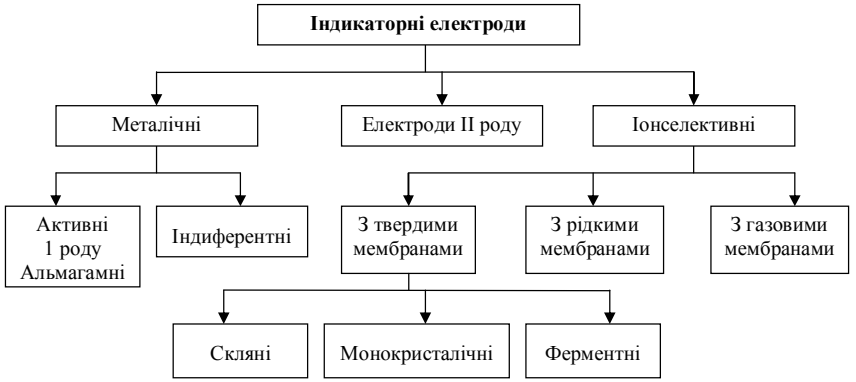


Рисунок 15 – Класифікація індикаторних електродів

Індикаторними електродами, які частіше за усе використовуються у потенціометрії, є металеві і мембрані електроди.

Металеві електроди підрозділяються на активні та інертні. Активні металеві електроди виробляються з металів Ag, Cu, Pb, які утворюють відновну форму зворотної окисно-відновної напівреакції. Кожен з таких електродів у розчині, який містить іони цього ж металу, набуває рівноважного потенціалу, який зворотно змінюється при змінюванні активності цих іонів і відбивається рівнянням Нернста:

$$E = E^0_{\mathrm{Me}^{n+}} + \frac{0{,}059}{n} \lg a_{\mathrm{Me}^{n+}}.$$

Інертні металеві електроди виробляються з платини чи золота і використовуються для вимірювання потенціалу розчинів, що містять окисно-

відновну пару (наприклад Fe^{3+} / Fe^{2+}). Вони не приймають безпосередньої участі у реакції, їх потенціал залежить тільки від співвідношення активності окисленої і відновленої форм:

$$E = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}.$$

Мембранні електроди, які ще звуться *іонселективними*, мають мембрану, проникливу переважно для іонів одного виду у присутності інших іонів однакового знаку заряду. Характеристики деяких іонселективних електродів наводяться у табл. 6.

Таблиця 6. **Характеристики деяких іонселективних електродів**

Іон, який визначають	Мембрана	Інтервал виконання електродної функції	Примітки
Електроди з твердими кристалічними мембранами			
F^-	LaF_3	10^{-6} – 1 М	pH 4-8, k {F^-, Cl^- (Br^-, I^-, NO_3^{2-}, SO_4^{2-})} ~ 10^{-3}
Ag^+	Ag_2S	10^{-7} – 1 М	pH 2-9, k {Ag^+, Ca^{2+}} ~ 10^{-6}, k {Ag^+, Pb^{2+}} ~ 10^{-11}
Cu^{2+}	CuS / Ag_2S	10^{-8} – 1 М	pH 0-14, заважають Ag^+ і Hg^{2+}
Br^-	$AgBr / Ag_2S$	$5\cdot10^{-6}$ – 1 М	pH 2-12, k {Br^-, Cl^-} ~ $5\cdot10^{-3}$; k {Br^-, I^-} ~ $5\cdot10^{3}$; k {Br^-, CN^-} ~ 10^{2}; k {Br^-, OH^-} ~ 10^{5}
Електроди з рухливими носіями			
Ca^{2+}	Додецилфосфат Ca	10^{-5} – 1 М	pH 5,5-11; k {Ca^{2+}, Mg^{2+}} = $1{,}4\cdot10^{-2}$; k {Ca^{2+}, Sr^{2+}} = $1{,}7\cdot10^{-2}$
K^+	Валіноміцин	10^{-5} – 1 М	pH 2-11; k {K^+, Na^+} = $2{,}6\cdot10^{-4}$; k {K^+, Li^+} = $2{,}3\cdot10^{-4}$
NO_3^-	1,10-Фенантролінат Ni	10^{-5} – 1 М	pH 2-12; k {NO_3^-, NO_2^-} = $6\cdot10^{-2}$; k {NO_3^-, Cl^-} = $6\cdot10^{-3}$; k {NO_3^-, PO_4^{3-}} = $3\cdot10^{-4}$; k {NO_3^-, F^-} = $9\cdot10^{-4}$
Електроди з твердою матрицею (скляні)			
H^+	Склад скла SiO_2 – CaO – BaO – Cs_2O – Li_2O – La_2O_3	pH 0,5-14	k {H^+, Na^+} = 10^{-13}
Na^+	Склад скла Li_2O – B_2O_3 – SiO_2		k {Na^+, K^+} = 10^{-3}

Залежно від матеріалу, який використовується для виготовлення, розрізняють скляні електроди, електроди з твердими (гетерогенними) та рідкими (гомогенними) мембранами.

Скляний електрод (рис. 16). Першим електродом зі скляною мембраною був електрод, селективний відносно H^+ - іонів, котрий витиснув з використання усі інші електроди, зворотні відносно іонів водню (водневий, сурм'яний, хінгідронний). Пізніше були створені скляні електроди для визначення іонів K^+, Na^+ та ін.

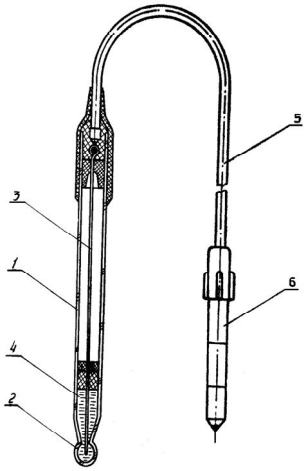


Рисунок 16 – Скляний електрод:
1 – корпус; *2* – мембрана (тонкостінний скляний шар); *3* – контактний півелемент; *4* – стандартний 0,1 М розчин HCl (або буферний розчин); *5* – гнучкий провідник; *6* – наконечник.

Перед роботою скляний електрод обов'язково вимочують в 0,1 М HCl. При цьому гідроген-іони з розчину обмінюються на іони натрію зі скляної мембрани і у системі встановлюється рівновага. Електродна реакція на скляному електроді зводиться до обміну гідроген-іонів між розчином і склом:

$$H^+ (\text{розчин}) \leftrightarrows H^+ (\text{скло})$$

і не пов'язана з переходом електронів. Потенціал добре вимоченого скляного електроду описується рівнянням:

$$E = const + 0{,}059 \cdot \lg a_{H^+},$$

тобто електрод має водневу функцію. Величину *const* зазвичай не визначають, оскільки у разі використання заводських pH-метрів ця операція замінюється настроюванням приладів за стандартними буферними розчинами.

☝ Під час роботи за скляним електродом ні у якому разі не можна витирати скляний шар, оскільки це може зруйнувати гелеву поверхню електрода! Категорично заборонено шкрябати поверхню скляного електроду гострими предметами, тому що товщина скляного шару складає десяті долі міліметру, отже, це виведе зі строю чутливий елемент!

Електроди порівняння. Для вимірювання ЕРС оборотних гальванічних елементів необхідний півелемент, потенціал якого був би відомим, сталим і не залежав би від складу розчину, що аналізується. Електрод, який задовольняє цим вимогам, називають *електродом порівняння*.

Згідно з міжнародним договором стандартним електродом порівняння прийнятий водневий електрод. Електродами порівняння у потенціометрії використовують каломельні та хлорсрібний електроди (рис. 17).

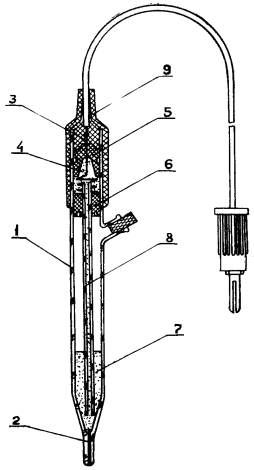


Рисунок 17 – Хлорсрібний електрод:
1 – скляний корпус; 2 – електролітичний ключ, виготовлений з азбестової нитки; 3 – срібний дротик контактного півелементу; 4 – порожнина, заповнена порошкоподібними KCl і AgCl; 5 і 6 – гумові корки; 7 – насичений розчин KCl; 8 – ключа (скляна трубка, заповнена азбестом); 9 – герметично закріплений ковпачок, з якого виходить гнучкий провідник, що закінчується кабельним наконечником.

Хлорсрібний електрод. Згідно з рівнянням Нернста для напівреакції

$$AgCl_{тв.} + e^- \leftrightarrows Ag + Cl^-$$

залежність потенціалу електрода від активності хлорид-іонів описується рівнянням:

$$E = E^0_{Ag/AgCl,\,Cl^-} - 0{,}059 \cdot \lg a_{Cl^-}.$$

Сталість потенціалу електроду порівняння досягається підтриманням у контактуючому внутрішньому розчині сталої концентрації речовин, на які реагує електрод. При 25 ºС потенціал насиченого хлорсрібного електроду дорівнює + 0,22 В.

Під час роботи з хлорсрібним електродом необхідно слідити за тим, щоб внутрішній сосуд був заповнений насиченим розчином KCl.

Для виконання потенціометричних вимірювань збирають електрохімічну комірку з індикаторного електроду та електроду порівняння. Потенціал індикаторного електроду залежить від концентрації (активності) іонів, які визначаються. Потенціал електроду порівняння сталий, не залежить від складу розчину і має заздалегідь відому величину (цей електрод ще зветься допоміжним).

Скляний електрод зазвичай використовують з хлорсрібним електродом порівняння. Електрохімічний ланцюг, що використовується при цьому, можна записати таким чином:

Ag, AgCl | HCl (0,1 M)	||	Скло	||	досліджуваний розчин	||	KCl нас. ↓	AgCl, Ag
Скляний електрод								хлорсрібний електрод

Електрорушійна сила (ЕРС) системи, складеної з індикаторного електроду і електроду порівняння, залежить не лише від активності іонів, але і від температури. Поправка на температуру у сучасних приладах запроваджується автоматично чи у ручну.

Розрізняють пряму потенціометрію і потенціометричне титрування.

Пряма потенціометрія. Розділ прямої потенціометрії, у якому індикаторним електродом служить іонселективний електрод, називають ***іонометрією***. Це зручний, простий та експресний сучасний метод, у якому тривалість аналіза визначається часом пробопідготовки, оскільки на саме вимірювання витрачається 1…2 хв. Від інших фізико-хімічних методів іонометрія відрізняється, насамперед, простотою методик і дешевизною вимірювальних приладів. Сучасні портативні іономіри дозволять визначати різні іони, розчинені гази не лише у лабораторії, а й у польових умовах.

Усі прийоми іонометрії основані на прямому використанні рівняння Нернста для знаходження активності або концентрації учасника електродної реакції за експериментально поміряною ЕРС ланцюга або потенціалу відповідного електроду (зазвичай іонселективного). Але розрахунок концентрації по активності іона не завжди можна зробити з необхідною точністю, оскільки іонна сила досліджуваного розчину, від якої залежать коефіцієнти активності, зазвичай невідома. На практиці використовується декілька прийомів іонометрії – метод градуювального графіку та метод добавок. Для побудови *градуювального графіку* в координатах $E - \mathrm{p}a_i$ або $E - \mathrm{p}c_i$ використовують стандартні розчини сполук, які визначають. Найбільш часто використовують прийом послідовного розбавляння вихідного розчину дистильованою водою. При цьому вважається, що коефіцієнт активності досліджуваного іону або відомий, або може бути легко розрахованим.

Для використання *методу добавок* необхідно достатньо точно знати електродну функцію S щодо іона, який визначають. Зазвичай її знаходять заздалегідь за стандартними розчинами. Під час здійснення метода добавок спочатку вимірюють потенціал електрода у досліджуваному розчині (E_1), потім додають до нього певний об'єм стандартного розчину знов вимірюють потенціал електрода (E_2). Концентрацію c визначаємого іона розраховують за формулою:

$$c = \frac{\Delta c}{10^{\frac{\Delta E}{S}} - 1},$$

де Δc – приріст концентрації визначаємого іона внаслідок введення стандартного розчину; $\Delta E = E_2 - E_1$ – різниця потенціалів електроду у досліджуваному розчині після і до ведення добавки; S – крутизна електродної функції.

Метод добавок є оптимальним, особливо для випадків аналізу складних багатокомпонентних зразків.

Потенціометричне титрування вперше провів у 1893 р. німецький хімік Р. Беренд (1856-1926). Потім дослідження у цьому напрямі розвивались багатьма вченими. Перша монографія «Електрометричний кількісний аналіз», присвячена методу потенціометричного титрування, була надрукована Е. Мюллером (1843-1928) у 1923 р.

Потенціометричне титрування основане на реєстрації зміни потенціалу індикаторного електроду у процесі хімічної реакції між компонентом, який визначають, і титрантом. КТТ знаходять за стрибком потенціалу, який відповідає моменту завершення реакції. Установку для потенціометричного титрування схематично зображено на рис. 18.

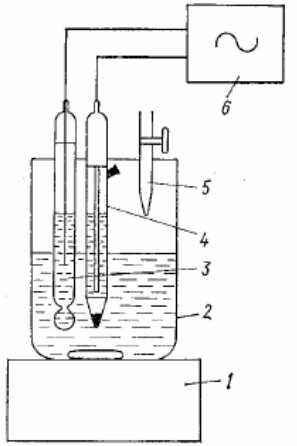


Рисунок 18 – Схема установки для потенціометричного титрування:
1 – магнітна мішалка; 2 – комірка для досліджуваного розчину; 3 – індикаторний електрод; 4 – хлорсрібний електрод порівняння; 5 – бюретка; 6 –прилад для вимірювань (іономір, pH-метр)

Потенціометрична індикація КТТ, як і візуальна, має чисто прикладну мету – кількісне визначення вмісту аналізованого компоненту. Але у порівнянні з останньою потенціометричний метод має низку переваг:

1) як інструментальний метод виключає суб'єктивні погрішності, пов'язані з візуальним встановленням КТТ;

2) більш чутливий, тобто при тій самій величині погрішності можна знизити межу виявлення концентрацій, які вимірюють;

3) дозволяє проводити титрування у мутних і забарвлених середовищах;

4) дає можливість за певних умов диференційовано (послідовно) визначити декілька компонентів з однієї проби;

5) легко піддається автоматизації процесу титрування.

До недоліків потенціометричного титрування можна віднести не завжди швидке встановлення потенціалу після додавання титранту й необхідність у більшості випадків проводити під час титрування велику кількість відліків.

Як і в титриметричних методах з візуальним визначенням КТТ у потенціометрії можуть бути використані усі чотири типи хімічних реакцій: кислотно-основні, окисно-відновні, комплексоутворення і осадження (табл. 7). До хімічних реакцій, що використовуються у потенціометричному титруванні, висуваються ти самі вимоги, що і в звичайному титриметричному аналізі.

В області КТТ відбувається заміна електрохімічної (індикаторної) реакції на іншу, що супроводжується стрибком потенціалу. Виходячи з різного ступеня поляризації електродів і характеру оборотності досліджуваних систем, можна рекомендувати використання у кожному конкретному випадку одного з двох методів потенціометричного титрування:

– для визначення компонентів оборотних систему успішно використовується класична потенціометрія за відсутності струму у ланцюзі;

– для необоротних систем (або коли у досліджуваному розчині присутній лише один компонент оборотної системи за відсутності спряженої форми) більш доцільною є потенціометрія з контрольованим струмом.

Основна задача потенціометричного визначення КТТ – дослідити зміну ЕРС гальванічного елемента, що складається з досліджуваного індикаторного електрода й електрода порівняння. Незалежно від техніки вимірювання ЕРС класичним методом знаходження КТТ є виявлення стрибка потенціалу, що відповідає моменту закінчення хімічної реакції у досліджуваному розчині.

Таблиця 7. **Види потенціометричного титрування**

Тип реакції	Величина, що вимірюється	Електроди		Речовини, які визначають
		Індикаторний	Порівняння	
Протоліметрія	pH	pH-скляний, хінгідронний	Насичені електроди II рода (хлорсрібний, каломельний)	Кислоти, основи, солі
Редоксіметрія	E	Індиферентні 1 рода (платинові)		Окисники, відновники
Комплексоно-метрія	pMe	Me-селективні		Me^{n+}, n>1
Осадження	pAg, pCl, pI, pBr тощо	Іонселективні; насичені II рода; срібний		Іони, що утворюють осади

Для визначення КТТ використовують розрахункові та графічні методи. На рис. 19 наведено чотири форми кривих потенціометричного титрування.

Якщо система, що титрується, є оборотною, то криві титрування симетричні. У цьому випадку для знаходження КТТ як точки перегину на інтегральній кривій (рис. 19, *а*) проводять дві паралельні дотичні до нижньої і верхньої частин кривої та поєднують їх прямою лінією таким чином, щоб точки перетину А ділила цю пряму на дві рівні частини. Перпендикуляр на вісь абсцис, опущений з точки А, дає об'єм титранту, що відповідає КТТ.

Більш точним способом знаходження КТТ є графічне представлення експериментальних даних у вигляді диференційних кривих першого і другого порядків (рис. 19, *б, в*). Цим графічним методом зазвичай користуються, коли стрибок потенціалу (pH) поблизу КТТ виражений слабко або системи, що титруються, повністю або частково належать до необоротних (інтегральна крива несиметрична).

У простому й зручному методі Грана КТТ визначається за графіком в координатах $\Delta V/\Delta E - V$ (рис. 19, *г*). Перед КТТ та після неї крива Грана лінійна, а сама КТТ находиться як точка перетину цих прямих.

Вміст речовини визначається за формулами титриметричного аналізу.

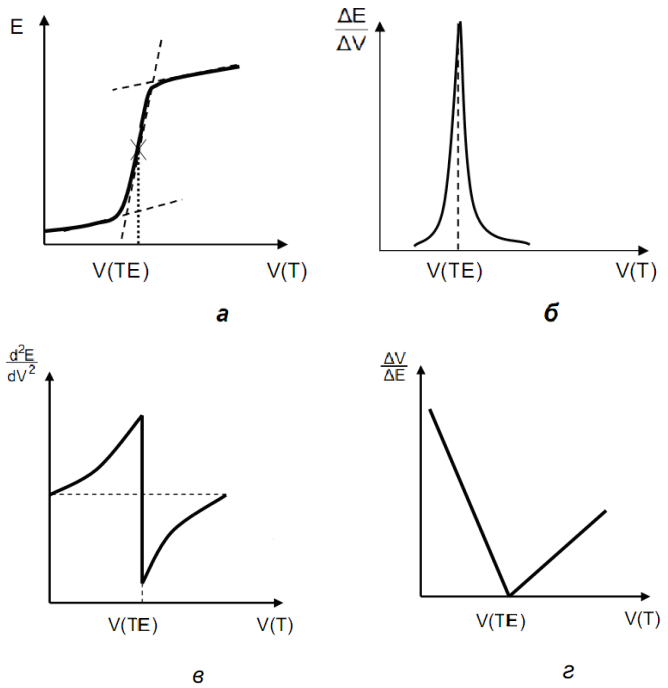


Рисунок 19 – Криві потенціометричного титрування:
а – звичай інтегральна крива; *б* – диференційна крива;
в – крива титрування по другій похідній; *г* – крива Грана

Основною перевагою потенціометричного аналізу є його висока точність, висока чутливість і можливість проводити титрування у більш розбавлених розчинах, ніж це дозволяють візуальні індикаторні методи. Існує також можливість потенціометричного визначення вмісту декількох речовин в одному розчині без попереднього розділення і титрування у каламутних і забарвлених середовищах. Розширюються можливості практичного застосовування потенціометричного титрування при використанні неводних розчинників, які дозволяють, наприклад, визначити вміст компонентів, які у водному розчині без розділення не титруються, провести аналіз тих речовин, що не розчиняються або розкладаються у воді та ін. Важливою перевагою потенціометрії є також можливість автоматизації процесу титрування. Промислово випускаються декілька типів автотитраторів, що використовують потенціометричні датчики.

До недоліків потенціометричного титрування можна віднести не завжди швидке встановлення потенціалу після додавання титранту і необхідність у більшості випадків робити під час титрування значну кількість відліків.

Лабораторна робота № 3

ВИЗНАЧЕННЯ НІТРАТІВ У СВІЖЕВИЧАВЛЕНИХ СОКАХ

Мета і завдання: закріпити теоретичні знання щодо електрохімічних методів аналізу на практиці, ознайомитись з методикою визначення нітрат-іонів за допомогою нітрат-селективного електрода, можливостями використання електронних таблиць Excel для побудови градуювальних залежностей і визначення їх необхідних параметрів, провести потенціометричне визначення вмісту нітрат-іонів у досліджуваних зразках свіжевичавлених соків з використанням методу добавок.

Обладнання та хімічний посуд: піпетка Мора місткістю 10,00 $см^3$; піпетка градуйована на 1,00 $см^3$; колби мірні місткістю 50,00 $см^3$; стакани місткістю 50, 100 $см^3$; магнітна мішалка; іономір з нітрат-селективним і хлорсрібним електродами.

Реактиви та матеріали: калій нітрат, KNO_3, 0,1 М стандартний водний розчин; алюмокалієві галуни, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, 1% -вий водний розчин (розчин індиферентного електроліту); вода дистильована, H_2O; зразки свіжевичавлених соків (апельсинового, лимонного та ін.) для аналізу.

Теоретична частина

Нітрати - солі нітратної кислоти HNO_3 - є нормальним продуктом обміну азотистих речовин будь-якого живого організму: і рослинного і тваринного, тому "безнітратних" продуктів у природі не буває. З нітратів, які щодня потрапляють в організм дорослої людини, майже 70 % надходить з овочами, 20 % - з водою і 6 % - з м'ясом і консервованими продуктами.

Вміст нітратів у рослинах залежить від їх біологічних властивостей. Овочеві культури (зелень: салат, петрушка, кріп, шпинат тощо) можуть містити до 200-300 мг% нітратів. Коренеплоди – менше (наприклад, у червоному буряку ~ 140 мг% нітратів, у моркві ~ 103 мг%). Порівняно мало накопичують нітратів томати (~ 20 мг%), картопля (~ 25 мг%). Ранні овочі містять нітратів більше, ніж пізні. Фрукти та ягоди накопичують нітратів менше 10 мг%.

До організму тварин нітрати можуть потрапляти внаслідок їх накопичення у ґрунті, тканинах рослин, а також з питною водою. Щодо продуктів тваринного походження, то нітрати містяться в молоці, оскільки це один із шляхів виведення їх із тваринного організму, в меншій кількості – у м’ясі. Крім того, нітрати є досить поширеними консервантами (Е251, Е252), їх використання у сумішах з нітритами дозволяє отримати м’ясопродукти з необхідними термінами зберігання, смакоароматичними характеристиками і забарвленням потрібної інтенсивності.

Вживання нітратів у збільшеному обсязі є шкідливим для організму людини: у харчовому тракті вони частково відновлюються до нітритів, які можуть викликати анемію крові (метгемоглобінемію). Крім того, з них у присутності амінів можуть утворитися N-нітрозаміни – речовини, що мають

канцерогенну активність. Саме тому нітрати входять у перелік токсичних і небезпечних для здоров'я людини речовин, їх вміст у харчових продуктах строго регламентується. Отже, контроль за вмістом нітратів у є необхідним і важливим елементом забезпечення гарантованої якості харчових продуктів.

Сьогодні для визначення нітратів у харчових продуктах використовуються різні методики. Вибір тієї або іншої методики обумовлюється особливостями об'єкту аналізу, умовами і можливостями аналітичних лабораторій. Найбільшого застосування знайшли методики з використанням фотометричного і потенціометричного методів аналізу.

Методики з використанням потенціометричного методу є більш експресними. Нітрат-селективний електрод використовують для визначення нітратів у свіжих і сушених овочах, плодах, фруктах, екстрактах з сухих рослин, кормах, м'ясних і молочних продуктах, продуктах дитячого харчування, питної й природної води тощо (табл. 8). Заважаючий вплив хлорид-іонів усувають введенням аргентум сульфату, нітритів – сульфаніламінової кислоти.

Таблиця 8. **Використання нітрат-селективного електроду в аналізі**

Об'єкт аналізу	Умови визначення
▪ Питна вода	Пробу води, взятої для аналізу, і стандартні розчини змішують з рівним об'ємом розчину для маскування домішок. Метод градуювального графіку. Пряма потенціометрія. Мікропроцесорний іономір. Метод добавок S_x = 0,03…0,1.
▪ Природна вода	У разі невеликої кількості хлорид-іонів без підготовки проводять визначення нітратів. Пряма потенціометрія.
▪ Зелені рослини, рослинна продукція	Вилучення нітратів 1 % -вим розчином алюмокалієвих галунів. Співвідношення об'ємів проби і розчину 1 : 4.
▪ Овочі, плоди	Безпосереднє введення попередньо градуйованого електроду у формі голки і електроду порівняння у м'якоті овочів або плодів з відліком на приладі (голковий електрод НПО «Квант»).
▪ Картопля ▪ Продукти дитячого харчування	Очищену й нарізану картоплю перемішують з дистильованою водою у співвідношенні маса : об'єм = 1 : 1. Мікропроцесорний іономір. Метод градуювального графіку.
▪ Тканини рослин	Наважку проби подрібнюють, змішують у співвідношенні 1 : 100 з дистильованою водою і перемішують протягом 4 хв. Мікропроцесорний іономір. Метод градуювального графіку.
▪ Рослинні продукти і корма	Екстракція нітратів дистильованою водою, розчином K_2HPO_4 або алюмокалієвих галунів.

Нітрат-селективний електрод відноситься до мембранних електродів. Потенціал мембранного електрода (E) прямо пропорційний активності визначуваного іона (a). Математично залежність може бути описана рівнянням, подібним до рівняння Нернста:

$$E = y + S \cdot \lg a,$$

де y та S – константи, що залежать від властивостей мембрани.

Зазвичай з метою переведення результатів потенціометричних вимірювань в одиниці концентрацій застосовують емпіричний градуювальний графік залежності $E - pc$, для успішного його застосування необхідно, щоб іонний склад досліджуваного та стандартних розчинів був однаковим. Цього важко досягти під час аналізу складних зразків, до яких відноситься і більшість харчових продуктів. Тому для потенціометричного визначення нітратів у харчових продуктах зі складною матрицею, як і в усіх інших випадках, коли точний склад досліджуваного об'єкта невідомий, доцільним є застосування методу добавок.

Методика виконання роботи

1. Визначення крутизни електродної функції. Послідовним розбавленням стандартного розчину KNO_3 у мірних колбах місткістю 50,00 см^3 готують розчини з концентрацією NO_3^-, моль/л: 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}; 10^{-5}.

Підготувати до роботи іономір згідно з інструкцією. Для вимірювань використовують іономір універсальний та електродну комірку у складі нітрат-селективного електрода та хлорсрібного електрода порівняння. Електрорушійну силу (E) укладеного гальванічного елемента вимірюють послідовно для кожного розчину, починаючи з найбільш розбавленого (10^{-5} моль/л). У стакан електродної комірки наливають по 10,00 мл розчинів нітрату відповідної концентрації і 10,00 мл розчину індиферентного електроліту (робоча частина електродів повинна бути зануреною).

Результати вимірювань оформлюють у вигляді табл. 8.

Значення іонної сили (I) для всіх розчинів розраховують, значення коефіцієнтів активності нітрат-іона (γ) для створеної іонної сили знаходять у довіднику, $pa(NO_3^-)$ розраховують за формулою $pa(NO_3^-) = -\lg a(NO_3^-)$.

За одержаними даними будують графік залежності $E - pa(NO_3^-)$ і визначають крутизну електродної функції (S) у мВ/одиниця pa.

Результат визначення крутизни електродної функції (S) буде більш точним, якщо скористатися електронними таблицями Excel. Для цього в електронні комірки листа слід вбити величини $pa(NO_3^-)$ і відповідних E, за допомогою «майстра діаграм» побудувати градуювальний графік та за параметрами лінійної лінії тренда визначити тангенс кута нахилу прямої, який і буде дорівнювати величині S. Лист з градуювальним графіком і рівняннями слід роздрукувати й вклеїти у лабораторний журнал (приклад –рис. 20).

Таблиця 8. **Результати вимірювання потенціалу нітрат-селективного електрода відносно хлорсрібного електроду**

№ розчину	$c(NO_3^-)$, моль/л	$a(NO_3^-)$, моль/л	$pa(NO_3^-)$	E, мВ
1				
2				
3				
4				
5				

2. Визначення вмісту нітрату в об'єктах. У стакан ємністю 50 мл піпеткою відбирають 10,00 мл свіжевичавленого фруктового соку без м'якоті, додають 10,00 мл індиферентного електроліту, перемішують і вимірюють E_1. Додають 0,10 мл стандартного розчину нітрату концентрацією 0,1 моль/л, перемішують і вимірюють E_2.

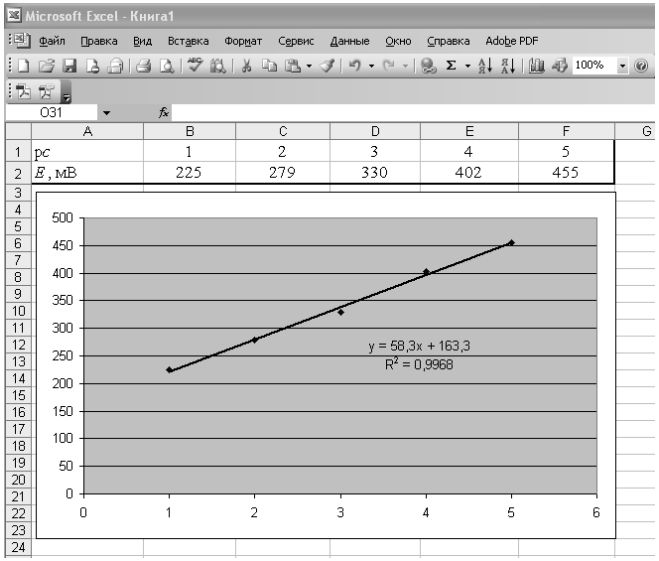


Рисунок 20 – Приклад представлення результатів побудови градуювальної залежності й визначення її крутизни за допомогою електронних таблиць Excel

Провести чотири паралельних визначення. Концентрацію нітрату (моль/л) для кожного визначення розрахувати за формулою

$$c_X = c_{ст} \frac{V_{ст}}{V_X + V_{ст}} \cdot \left(10^{\frac{\Delta E}{S}} - \frac{V_X}{V_X + V_{ст}} \right)^{-1}$$

де ΔE – зміна ЕРС електродної системи; $c_{ст}$ – концентрація стандартного розчину KNO_3, моль/л; $V_{ст}$ – об'єм добавки розчину KNO_3, мл; V_X – об'єм розчину до введення добавки, мл; S – крутизна градуювального графіку.

Вміст нітрат-іона в досліджуваному соку (г/л) розрахувати за формулою:

$$m = \frac{c_X \cdot V_X \cdot M}{V_{ал}},$$

де M – молекулярна маса NO_3^-, г/моль; V_X – об'єм соку, мл; $V_{ал.}$ – об'єм аліквотної частини соку, мл.

Провести статистичну обробку одержаних результатів, визначити середньоквадратичну дисперсію і довірчий інтервал. Зробити висновки.

2.2. Кулонометричні методи аналізу

Кулонометричний метод аналізу ґрунтується на тому, що досліджуваний розчин піддають електролізу і вимірюють кількість електрики, яку витрачають на електрохімічне перетворення речовини. Назва методу пов'язана з одиницею вимірювання електричного заряду – кулоном, Кл.

Електроліз – це розкладання речовини під дією електричного струму. У 1834 р. англійський учений М. Фарадей сформулював два фундаментальні закони електролізу.

Перший закон М. Фарадея – маса речовини, яка виділяється на електроді, прямо пропорційна кількості електрики, що проходить через розчин.

Другий закон М. Фарадея – однакові кількості електрики виділяють (осаджують) на електродах різні речовини в кількостях, пропорційних їхнім електрохімічним еквівалентам.

Математичний вираз об'єднаного закону електролізу М. Фарадея, який зв'язує в єдину формулу кількість електрики та масу продукту електролізу, має вигляд:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot F} = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F}$$

де m - маса речовини, вміст якої визначають, г; I – сила струму, А; t – час електролізу, с; M - молярна маса речовини, г/моль; n - число електронів, що беруть участь в електродному процесі; F – стала (число) Фарадея; Q - кількість електрики, Кл.

Число Фарадея — аналітичний стандарт у кулонометрії, є добутком заряду електрона $1{,}602\ 10^{-19}$ Кл на число Авогадро $6{,}022\ 10^{23}$ моль$^{-1}$ і становить ~ 96500 Кл/моль.

Вимірюючи силу струму або кількість електрики, можна визначити, яка кількість речовини вступила в реакцію на електроді, якщо, звичайно, ця реакція стехіометрична. За формулою можна оцінити і чутливість методу: оскільки сучасні прилади дають змогу вимірювати струми порядку 10^{-9}А і нижчі, то кулонометричним методом можна визначати наногramові кількості речовин.

Кількість грамів елемента речовини, яка виділяється на електроді при проходженні 1 кулона електрики – це електрохімічний еквівалент елемента:

$$k = \frac{M}{n \cdot F}$$

де k – електрохімічний еквівалент елемента.

Закони електролізу покладено в основу кулонометричного методу аналізу, в якому вимірюють кількість електрики Q, що витрачається в процесі електрохімічної реакції.

За технікою виконання кулонометричний аналіз поділяють на ***потенціостатичну кулонометрію*** (або кулонометрію при контрольованому потенціалі, коли потенціал робочого електрода залишається сталим протягом

усього часу електролізу або змінюється за певним законом) та ***амперостатичну або гальваностатичну кулонометрію*** (кулонометрію при постійному значенні сили струму в процесі електролізу).

До потенціостатичної кулонометрії належать пряма потенціостатична кулонометрія і метод внутрішнього електролізу. Електроліз при контрольованому потенціалі використовують переважно для електрохімічного розділення металів.

Гальваностатична кулонометрія об'єднує пряму гальваностатичну кулонометрію, інверсійну гальваностатичну кулонометрію та кулонометричне титрування.

Різновидом кулонометрії є ***електрогравіметрія***. яка реалізується в обох варіантах – гальваностатичному та потенціостатичному.

Залежно від електрохімічних процесів, які відбуваються у розчині, розрізняють два головні методи кулонометрії: ***пряму кулонометрію*** і ***кулонометричне титрування***.

Пряма кулонометрія – метод, у якому визначувана речовина безпосередньо піддається електрохімічному перетворенню на електроді. При катодному відновленні методом прямої кулонометрії можна визначити іони металів, органічних нітро- і галоген-похідних; при анодному окисненні – хлорид-, бромід-, йодид-, тіоціанат-аніони, іони металів у низьких ступенях окиснення при переводі їх у більш високі ступені окиснення, наприклад, As(III)→As(V), Cr(II)→Cr(III), Fe(II)→Fe(III), Tl(I)→Tl(III). Цей метод використовують для визначення аскорбінової і пікринової кислот, новокаїну, оксихіноліну та ін.

Кулонометричне титрування – метод, який ґрунтується на реакції визначуваної речовини з електрогенерованим титрантом, він характеризується високою чутливістю і точністю (0,1...0,05%), дозволяє визначати речовини у розчині при концентраціях до 10^{-6} моль/л, що набагато перевищує можливості інших титриметричних методів, не вимагає попереднього приготування, стандартизації і зберігання стандартних розчинів. Визначення кількості речовини зумовлене проходженням двох реакцій: електрохімічної та хімічної. В електрохімічній реакції генерується титрант, який вступає у хімічну реакцію з визначуваним компонентом в об'ємі розчину. На кожен заряд одного іона витрачається один електрон, отже, реагентом-титрантом фактично є електрони.

У кулонометричному титруванні використовують практично усі типи реакцій титриметричного аналізу: кислотно-основні, окисно-відновні, осадження, комплексоутворення. Так, малі кількості кислот (10^{-4}…10^{-5} моль/л) можна визначити кулонометричним кислотно-основним титруванням електрогенерованими OH^- -іонами, що утворюються під час електролізу води на катоді. Основи титрують іонами H^+, що генеруються на аноді під ас електролізу води.

При окисно-відновному бромометричному кулонометричному титруванні можна визначити сполуки Арсену(III), Стибію(III), йодиди, гідразин, феноли та ін. органічні речовини.

Комплексонометричне кулонометричне титрування катіонів металів проводять аніонами ЕДТА, електрогенерованими на катоді з комплексонату ртуті (II).

Осаджувальним кулонометричним титруванням визначають галогенід-іони та органічні сіркомістні сполуки електрогенерованими катіонами срібла Ag^+, катіони цинку Zn^{2+} - електрогенерованими ферроціанід-іонами та ін.

Однією з переваг метода кулонометричного титрування є можливість визначення нестійких сполук, наприклад, купруму(I), аргентуму(II), стануму(II), титану(II), мангану(III), хлору, брому та ін.

Установка для кулонометричного титрування при сталій силі струму складається з таких основних вузлів: 1) джерело постійного струму; 2) прилад для визначення кількості електрики; 3) електролітична комірка з генераторним електродом; 4) індикаторна система для визначення кінця титрування; 5) хронометр для визначення тривалості електролізу. Джерелом постійного струму служать універсальні джерела струму (УИП-1, УИП-2) або потенціостати (П-5848, П-5827М). Джерело струму повинно забезпечувати сталість струму у генераторному ланцюзі.

Чисельні конструкції комірок для кулонометричного титрування можна звести до двох типів: осередки з внутрішньою генерацією і осередки з зовнішньою генерацією титранта. Частіше застосовують комірки першого типу, загальний вигляд якої наведено на рис. 21.

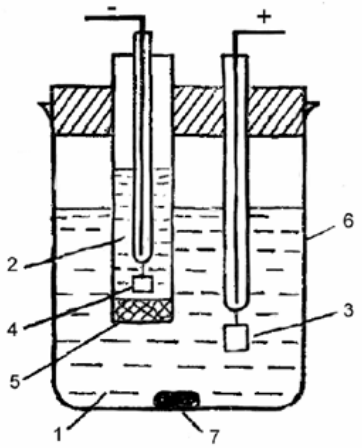


Рисунок 21 – Комірка для кулонометричного титрування:
1 – анодний простір (досліджуваний розчин);
2 – катодний прості (фоновий електроліт);
3 – анод (+) робочий електрод, генеруючий титрант; 4 – катод (-) допоміжний електрод;
5 – скляний фільтр; 6 – корпус комірки;
7 – магнітна мішалка

Для кулонометричного титрування потрібно два електроди – робочий генераторний (3) і допоміжний (4). Робочим називають електрод, розміщений в електродному просторі, що містить досліджувану речовину. Генераторні електроди виготовляють з платини, золота, срібла, амальгами ртуті, графіту. Допоміжними використовують електроди з благородних металів. Допоміжний електрод ізолюють в окремій камері, наприклад, скляній трубці, у нижню частину якої впаяна порувата скляна діафрагма (5). Іноді допоміжний електрод

розміщують в окремій комірці (стакані), яка поєднується з робочою коміркою електролітичним ключом.

Для індикації кінцевої точки титрування (КТТ) найбільш часто застосовують потенціометричний і амперметричний методи. У комірку вводять індикаторні електроди: платиновий і каломельний (у разі потенціометричної індикації) або два платинових (для амперметричної індикації). Іноді для визначення КТТ використовують фотометричні методи, розміщуючи комірку в кюветному відділенні фотоелектроколориметра і вимірюючи світло поглинання в ході титрування. Кінець титрування може бути встановленим і візуально, наприклад, за появою забарвлення розчину, викликаного надлишком титранту. Типова установка для кулонометричного титрування з візуальною індикацією КТТ показана на рис. 22.

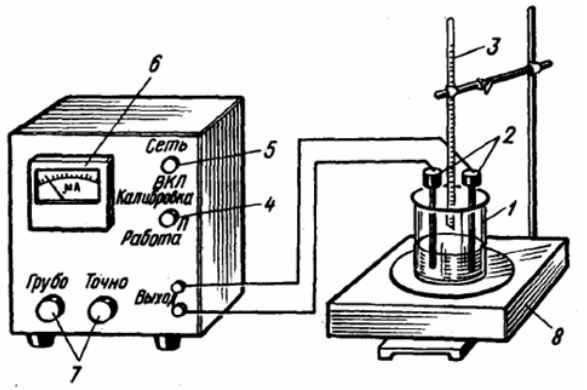


Рисунок 22 – Установка для кулонометричного титрування натрій тіосульфату електрогенерованим йодом: 1 – комірка для титрування; 2 – електроди; 3 – бюретка; 4 – перемикач роду роботи; 5 – тумблер включення приладу у мережу; 6 – міліамперметр; 7 – ручки регулювання струму; 8 – магнітна мішалка

Кожен з кулонометричних методів і техніка їх виконання мають свої особливості, переваги та недоліки, але у всіх них без винятку треба дотримуватися таких обов'язкових умов:

1. Забезпечити 100 % вихід за струмом (високу ефективність струму). Це означає відсутність побічних реакцій, струм повинен витрачатися лише на одну електрохімічну реакцію. Тільки за такої умови можна використовувати закон Фарадея для розрахунку кількості визначуваної речовини.

2. Обов'язково повинен бути надійний спосіб визначення «кінця» електрохімічної реакції, як у прямій кулонометрії, так і в кулонометричному титруванні.

3. Треба точно визначити витрачену кількість електрики для обчислення за законом Фарадея маси речовини, яка електрохімічно прореагувала на електроді.

Вихід за струмом (η) – це відношення маси речовини, яка виділяється на електроді в процесі електролізу, до розрахованої теоретично за законом Фарадея:

$$\eta = \frac{m}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%,$$

де m – маса речовини, яка практично виділилась на електроді при електролізі: $m_{\text{теор}}$ – теоретично розрахована за законом Фарадея маса речовини.

Відхилення виходу за струмом від 100% може бути зумовлене побічними процесами: розкладанням води, відновленням або окисненням домішок, участю матеріалу електрода в електрохімічній реакції тощо. Тому для забезпечення 100% виходу за струмом умови електролізу (pH розчину, матеріал електрода, розчинник, фоновий електроліт тощо) підбирають експериментально.

Відмітимо, що для забезпечення 100% ефективності струму потрібно, щоб досліджуваний розчин не містив інших електроактивних речовин, які здатні окиснюватись або відновлюватись при вибраних значеннях потенціалу робочого електрода.

Джерелом помилок у кулонометричному титруванні можуть бути зміна струму в процесі електролізу, відхилення від 100% виходу за струмом, помилки вимірювання сили струму та часу електролізу, а також індикаторна помилка, зумовлена незбіганням точки еквівалентності та кінцевої точки титрування (КТТ). Тому потрібно мати надійний спосіб фіксації кінцевої точки титрування.

Кулонометричний метод дозволяє визначити дуже малі кількості речовин з високою точністю (0,1...0,05%) – це його перевага перед більшістю інших методів. Він характеризується також високою селективністю (вибірковістю), дозволяючи визначати багато речовин у розчині без попереднього хімічного розділення. Вибірковість забезпечується обґрунтованим вибором робочого потенціалу електрода і підтриманням його сталого значення з високою точністю під час електролізу. Кулонометричний аналіз не вимагає будь-яких попередніх градуювань вимірювальних приладів, пов’язуючих властивість речовини з її концентрацією, і у цьому розумінні кулонометрію можна вважати абсолютним методом. Кулонометричне титрування може бути легко автоматизоване.

Метод кулонометрії був введений у 1938 р. угорськими вченими Л. Себелледі та З. Шомод’і для стандартизації розчинів кислот, тіоціанатів, натрій гідроксиду, гідразину, гідроксиламіну. З того часу галузі використання кулонометричних методів безперервно розширюються. Особливо відмітимо активні наукові дослідження у напрямі розробки методик кулонометричного визначення різних харчових і біологічно активних добавок (вітамінів, консервантів тощо) у харчових продуктах, що проводяться сьогодні багатьма науковцями, які працюють в галузі аналізу харчових продуктів, у т.ч. і науковцями ХДУХТ.

Лабораторна робота № 4

ВИЗНАЧЕННЯ АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ У НАПОЯХ НА ОСНОВІ ФРУКТОВИХ СОКІВ І ЕКСТРАКТІВ ЛІКАРСЬКИХ РОСЛИН

Мета і завдання: закріпити теоретичні знання щодо кулонометричного методу аналізу на практиці, методом амперостатичної кулонометрії визначити вміст аскорбінової кислоти у досліджуваних зразках фруктових соків і екстрактів лікарських рослин, порівняти одержані результати з літературними даними.

Обладнання та хімічний посуд: установка для кулонометричного титрування (рис. 23); секундомір; піпетки місткістю 2,00 і 10,00 см^3; циліндр мірний місткістю 100 см^3; стакани хімічні місткістю 50 і 100 см^3.

Реактиви та матеріали: калій йодид, KI, 20%-вий водний розчин; крохмаль, свіжоприготовлений 1%-вий водний розчин; проби фруктових соків (апельсинового, лимонного та ін.) і екстрактів лікарських рослин для аналізу.

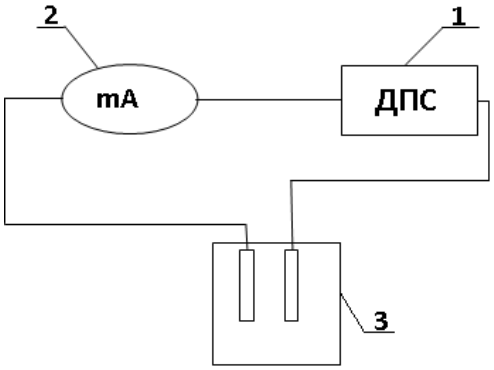


Рисунок 23 – Схема установки для кулонометричного титрування: 1 – джерело постійного струму; 2 – міліамперметр; 3 – електрохімічна комірка.

Теоретична частина

Аскорбінова кислота є однією з основних форм вітаміну С. Людина отримує її з їжею: шляхом вживання харчових продуктів і напоїв, лікарських засобів (вітамінів і біологічно активних добавок). Добова потреба у вітаміні С складає для новонароджених – 20…30 мг, для дітей і підлітків – 30…80 мг, для дорослої людини – 80…100 мг.

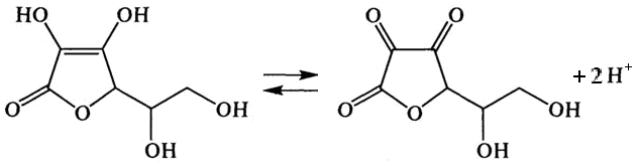
Відсутність у харчуванні вітаміну С викликає у людини порушення обміну речовин і тяжке захворювання (авітаміноз С) – цингу, характерною ознакою якого є враження кровоносних судин, особливо капілярів, яке супроводжується ламкістю їх стінок і підвищеною проникністю. Це викликає крововиливи (як на поверхні шкіри, так і в суглобах, серцевій сумці тощо), захворювання зубів, зміни у костях та ін.

Недостатня кількість у харчуванні аскорбінової кислоти викликає у людей стан, що носить назву гіповітаміноз С. Він характеризується зниженням імунітету організму до інфекційних захворювань, головними болями, втратою апетиту, легкою втомлюваністю тощо. Гіповітаміноз С спостерігається наприкінці зими і весною, коли вміст аскорбінової кислоти у харчуванні людини стає недостатнім. Важливим джерелом вітаміну С у цей час є картопля і капуста. Продукти тваринного походження, за виключенням печінки, майже не містять аскорбінову кислоту. У цей час доцільно вживати свіжевичавлені соки (аскорбінова кислота легко руйнується при нагріванні, стоянні протягом навіть невеликої кількості часу), екстракти лікарських рослин, що містять аскорбінову кислоту у великих кількостях (табл. 9).

Таблиця 9. **Вміст аскорбінової кислоти у фруктових соках і екстрактах**

Харчовий продукт	Вміст аскорбінової кислоти, мг/100 мл
Шипшина	до 2100
Обліпиха	до 500
Чорна смородина	до 300
Журавлина	63...128
Полуниця	56...87
Апельсин	25...80
Лимон	37...63
Грейпфрут	28...44
Помідори	8...32
Банани	5...17
Яблука	3...15

Аскорбінова кислота легко розчиняється у воді і, завдяки дисоціації єнольних груп, вивільняє гідроген-іони:



Цим пояснюється кисла реакція водних розчинів аскорбінової кислоти.

У нейтральному середовищі дегідроаскорбінова кислота є нестійкою, вона необоротно перетворюється в L-дикетогулонову кислоту. Подібне перетворення має місце і в організмі. Дикетогулонова кислота не має властивостей вітаміну С, отже, розрив лактонного зв'язку лишає дегідроаскорбінову кислоту властивостей вітаміну.

Аскорбінова кислота легко окиснюється як у лужному, так і в кислому середовищі. Це дозволяє встановити наявність аскорбінової кислоти у присутності редукуючих вуглеводів, які окиснюються лише у лужному

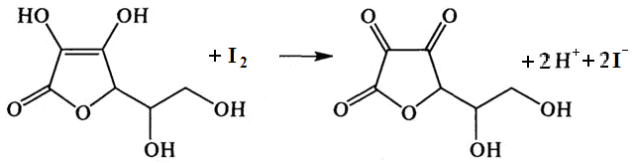
середовищі. Підкислені розчини $AgNO_3$ і деякі кислі барвники (2,4-динітрофенілгідразин або дихлорфеноліндофенол) відновлюються аскорбіновою кислотою. Найбільш поширеними методами кількісного визначення аскорбінової кислоти є методи з використанням цих барвників.

У даній роботі кулонометричне визначення аскорбінової кислоти базується на її окисненні електрогенерованим йодом, який одержують з водного розчину KI. Кінцеву точку титрування визначають візуально (індикатор – крохмаль).

При електролізі йодид-іони допоміжного реагенту розряджаються на графітовому аноді:

$$2I^- - 2e = I_2.$$

При цьому генерується «титрант» – йод, який вступає у реакцію з аскорбіновою кислотою:



На допоміжному графітовому катоді проходить електродна реакція:

$$2H_2O + 2e = H_2 \uparrow + 2OH^-$$

з утворенням газоподібного водню.

Ланцюг еквівалентності має вигляд $C_6H_8O_6 \equiv I_2 \equiv 2e^-$. Фактор еквівалентності аскорбінової кислоти дорівнює $\frac{1}{2}$, молярна маса еквіваленту – 88 г/моль.

Коли вся аскорбінова кислота прореагує з електрогенерованим йодом, перша ж порція надлишку йоду, утворення якого продовжується на генераторному електроді, взаємодіє з крохмалем, внаслідок чого розчин забарвлюється у синій колір.

Методика виконання роботи

Зібрати установку для кулонометричного титрування, схему якої наведено на рис. 23. Робочий електрод – анод. Допоміжний електрод розмістити у капілярі Лугіна. В електрохімічну комірку внести 70,0 мл розчину калій йодиду, 1 мл розчину крохмалю.

Спочатку, з метою оцінювання часу, доцільно провести попереднє титрування досліджуваного розчину. Для цього в електрохімічну комірку внести 2,00 мл досліджуваного соку або екстракту, включити магнітну мішалку, водночас із замиканням електричного ланцюга установки включити секундомір і провести електроліз при сталому струмі в 4 мА до появи синього забарвлення розчину, після чого одразу ж розімкнути електричний ланцюг й виключити секундомір.

Точне титрування досліджуваного розчину слід провести 4 рази, додаючи в електрохімічну комірку аліквоту в 2,00 мл соку або екстракту.

Результати титрування записати у лабораторний журнал.

Вміст аскорбінової кислоти (мг/100 мл) для кожного паралельного визначення розрахувати за формулою:

$$m_X = \frac{I \cdot t \cdot 88 \cdot 100}{96500 \cdot V_П},$$

де I - сила струму, *м*А; t - час титрування аліквоти досліджуваного розчину, с; $V_П$ - об'єм піпетки.

Одержані результати обробити методами математичної статистики і порівняти з даними літературних джерел. Зробити висновки.

Контрольні запитання

1. Дати визначення електрохімічних методів аналізу, їх класифікацію.
2. Указати, на чому базуються потенціометричні методи аналізу.
3. Яка залежність виражається рівнянням Нернста? Скласти рівняння Нернста для скляного електроду.
4. Назвіть основні типи іонселективних електродів. Які їх основні характеристики?
5. У чому переваги потенціометричного титрування перед титруванням з візуальною індикацією КТТ?
6. Як визначають вміст нітратів методом іонометрії?
7. У чому перевага фонометричного визначення нітратів у порівнянні з методиками, що використовують інші методи аналізу?
8. Що називають електролізом? Сформулювати закони електроліза Фарадея. Написати математичний вираз об'єднаного закону Фарадея, пояснити його.
9. Який метод хімічного аналізу називають кулонометрією? Чим він відрізняється від інших електрохімічних методів?
10. Дати порівняльну характеристику прямої й опосередкованої кулонометрії.
11. Перелічити основні блоки установки для кулонометричного титрування при сталій силі струму й пояснити їх призначення.
12. Які переваги має кулонометричного титрування при контрольованій силі струму?

Завдання для самостійної роботи

1. У стандартних розчинах NaF були поміряні електродні потенціали флуорид-селективного електроду відносно хлорсрібного електроду й одержані такі дані:

c, моль/дм^3	$1\cdot10^{-1}$	$1\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-5}$
E, мВ	100	140	190	230	275

За одержаними даними побудували градуювальний графік в координатах E – pc(F^-).

Досліджуваний розчин, що містить флуорид-іон, об'ємом 10,00 мл, розбавили дистильованою водою до 50,00 мл і поміряли електродний потенціал флуорид-селективного електроду в одержаному розчині: E_x = 210 мВ. Визначити концентрацію флуорид-іонів (моль/л) в аналізованому розчині.

2. У стандартних розчинах KNO_3 були поміряні електродні потенціали нітрат-селективного електроду відносно хлорсрібного електроду й одержані такі дані:

c, моль/дм^3	$1\cdot10^{-1}$	$1\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-5}$
E, мВ	225	279	330	402	455

За одержаними даними побудували градуювальний графік в координатах E – pc(NO_3^-).

Досліджуваний розчин, що містить нітрат-іон, об'ємом 10,00 мл, розбавили дистильованою водою до 100,00 мл і поміряли електродний потенціал нітрат-селективного електроду в одержаному розчині: E_x = 185 мВ. Визначити концентрацію нітрат-іонів (моль/л) в аналізованому розчині.

3. Під час потенціометричного титрування аліквоти столового оцту об'ємом 20,00 мл робочим розчином NaOH з концентрацією 0,1000 моль/л, були одержані такі результати:

V(NaOH), мл	18,00	19,00	19,50	19,90	20,00	20,10	20,50	21,00
pH	5,71	6,04	6,35	7,05	8,79	10,52	11,22	11,51

Визначити молярну концентрацію ацетатної кислоти в розчині столового оцту (шляхом побудови диференційної кривої).

4. Розрахувати, за якою величиною постійного струму необхідно проводити кулонометричне титрування електрогенерованим йодом 4,00 мг натрій тіосульфату в присутності крохмалю (індикатор), щоб сине забарвлення розчину з'явилося через 4 хв.

5. Таблетку вітаміну С масою 1,5000 г розчинили в 200,00 мл води. Аліквотну частину об'ємом 10,00 мл помістили в кулонометричну комірку, додали розчин калій броміду і провели кулонометричне титрування аскорбінової кислоти електрогенерованим бромом при 70 мА протягом 6 хв 26 с. Знайти масову частку аскорбінової кислоти в таблетці.

6. Таблетку вітаміну С розчинили у воді і об'єм розчину довели до 100,00 мл. Аліквотну частину об'ємом 10,00 мл помістили в кулонометричну комірку, додали розчин калій броміду і провели кулонометричне титрування аскорбінової кислоти електрогенерованим бромом при 80 мА протягом 9 хв. Знайти масу аскорбінової кислоти у таблетці, якщо на окиснення 1 моля кислоти (M = 176,13 г/моль) до дегідроаскорбінової кислоти витрачається 1 моль Br_2.

Завдання для навчально-дослідницької роботи студентів

1. Порівняти статистично оброблені результати потенціометричного визначення кислотності хліба з результатами, одержаними шляхом індикаторного титрування.

2. Визначити і порівняти кислотність різних сортів хлібу і хлібобулочних виробів (5...10 зразків). Статистичну обробку результатів визначення провести за допомогою електронних таблиць Excel.

3. Дослідити вплив різних харчових добавок на кислотність хлібу. Статистичну обробку результатів визначення провести за допомогою електронних таблиць Excel.

4. Дослідити можливість встановлення пероксидного числа жиру у м'ясі методом потенціометричного титрування.

5. Дослідити вплив нейтральних солей на потенціометричне визначення крохмалю у ковбасних виробах.

6. Розробити методику потенціометричного визначення Кальцію у м'ясопродуктах методом добавок. Визначити вміст Кальцію у м'ясі різного походження. Статистичну обробку результатів визначення провести за допомогою електронних таблиць Excel.

7. Дослідити вплив катіонів магнію, натрій хлориду, різних консервантів на потенціометричне визначення Кальцію у м'ясі.

8. Визначити вміст нітрат-іонів у молоці різних виробників (5...10 зразків) методом прямої потенціометрії. Результати визначення обробити методами математичної статистики з використанням електронних таблиць Excel.

9. Визначити вміст нітрит- і нітрат- іонів у м'ясопродуктах (5...10 зразків) різних виробників методом прямої потенціометрії. Результати визначення обробити методами математичної статистики з використанням електронних таблиць Excel.

10. Співставити результати визначення нітритів у м'ясопродуктах, одержані методами потенціометрії і фотометрії з використанням реактиву Грисса.

11. Визначити кислотність хлібопекарських дріжджів, використовуючи в якості титранта іони OH^-, що утворюються при електрохімічному відновленні води на платиновому катоді.

12. Дослідити можливість кулонометричного визначення сумарного вмісту органічних кислот у харчових продуктах.

13. Дослідити вплив організованих середовищ на кулонометричне визначення жиророзчинних вітамінів у лікарських формах, харчових продуктах.

14. Визначити аскорбінову кислоту у соках (3..5 видів) методом кулонометричного титрування, замінив розчин калій йодиду розчином калій броміду. Результати визначення обробити методами математичної статистики.

15. Дослідити зміну вмісту аскорбінової кислоти у фруктових соках (3...5 видів) залежно від їх термічної обробки. Статистичну обробку результатів визначення провести за допомогою електронних таблиць Excel.

Розділ 3
ХРОМАТОГРАФІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Основоположником хроматографії як метода аналізу і дослідження вважається російський ботанік М. С. Цвет (1872-1919). У роботі «Про нову категорію адсорбційних явищ і про застосування їх в біохімічному аналізі», надрукованій у 1903 р., він описав метод *адсорбційного хроматографічного аналізу*, який він використав для розділення хлорофілів та інших рослинних пігментів у трубці (колонці), наповненій сухим твердим адсорбентом, таким, як кальцію карбонат. Першим етапом процесу розділення була екстракція пігментів з рослинних матеріалів органічним розчинником. Одержаний екстракт вводили у колонку, яку потім промивали (елюювали) підходящим органічним розчинником. Компоненти екстракту рухались у колонці з різною швидкістю, утворюючи окремі забарвлені кільця (смуги). Після повного розділення смуг вологий адсорбент обережно виймали з колонки і ножем розрізали одержаний стовпчик адсорбенту на окремі смуги.

Термін «хроматографія», утворений з двох грецьких слів χρωματο - колір і γραφω - писати, він був запропонований М. С. Цветом у 1906 р., хоч сам він указав на можливість розділення і безбарвних речовин.

До початку 30-х років XX ст. хроматографія майже не використовувалась в аналізі і знов відродилась лише у 1931 р. після робіт Р. Куна, А. Винтерштайнера, Е. Ледедера, які широко використовували цей метод у дослідженнях рослинних і тваринних пігментів.

Метод тонкошарової хроматографії був описаний радянськими вченими, співробітниками Українського інституту експериментальної фармації М. А. Ізмайловим і М. Шрайбером у статті «Крапельно-хроматографічний метод аналізу та його використання у фармацевтиці», надрукованій у журналі «Фармация» у 1938 р. Вони запропонували проводити розділення суміші речовин на пластинці, покритої тонким шаром адсорбента, і показали можливість розділення ряду алкалоїдів, що містяться у рослинних екстрактах, у тонкому незакріпленому шарі алюміній оксиду. У 1949 р. Майнгард і Холл надрукували роботу, в якій для розділення суміші неорганічних іонів використали *радіальну тонкошарову хроматографію* на закріпленому (крохмалем) тонкому шарі алюміній оксиду. Значний внесок у розвиток метода вніс, починаючи з 1958 р., німецький вчений Е. Шталь.

Значний імпульс для розвитку хроматографія отримала після того, як у 1941 р. англійці А. Дж. Мартин і Р. Л. Синг запропонували новий варіант хроматографічного методу - *розподільну хроматографію*, в основу якої було покладено різницю у коефіцієнтах розподілу аналізованих речовин між рідинами, що не змішуються. За розробку цього метода у 1952 р. вони отримали Нобелевську премію. У 1944 р. Р. Консден, А. Гордон і А. Дж. Мартин розробили *розподільний варіант хроматографії на папері*. Після того, як у якості носія нерухомої фази стали використовувати папір, розподільна хроматографія набула широкого розповсюдження і відіграла важливу роль у дослідженні будови білків.

Методи іонообмінної хроматографії розвивались американськими вченими у роки другої світової війни при розділенні продуктів ядерних реакцій. Іонообмінники (у т.ч. і синтетичні іонообмінні смоли) були відомі раніше, як і низка робіт по іонообмінним процесам. У 1947 р. Т. Б. Гапон, Є. Н. Гапон і Ф. М. Шемякін, що працювали у Харківському державному університеті, вперше використали іонний обмін для розділення суміші іонів у розчині за допомогою сорбентів, пояснив його обмінною реакцією між іонами сорбента і розчину. Сьогодні іонообмінна хроматографія є одним з найважливіших напрямів хроматографічного аналізу.

У 1948 р. Т. Б. Гапон і Є. Н. Гапон вперше використали метод *осадової хроматографії*. У 1952 р. А. Джеймс і А. Дж. Мартин запропонували *газову хроматографію*.

Свого розквіту хроматографія досягла після розробки А. Дж. Мартином і А. Джеймсом *газорідинної розподільної хроматографії*, в основі якої лежить різниця у коефіцієнтах розподілу компонентів досліджуваної суміші між рідкою нерухомою фазою і рухливою газоподібною фазою. Цей варіант оказався найбільш універсальним, чутливим і селективним.

У 1957 р. М. Голей запропонував *капілярну хроматографію*, у якій сорбент наноситься на внутрішні стінки капілярної трубки. Цей варіант дозволяє легко аналізувати мікрокількості багатокомпонентних сумішей.

У 60-х р.р. з'явилися іоногенні та незаряджені гелі зі строго визначеними розмірами пор. Це дозволило розробити варіант *гель-хроматографії*, оснований на різній здатності речовин різної молекулярної маси проникати у гель. У той же час на базі нової техніки і ефективних сорбентів почала розвиватися і сучасна *високоефективна рідинна хроматографія*.

Зауважимо, що будь-які варіанти, як би вони не відрізнялись один від одного за зовнішніми ознаками, базуються на одному загальному принципі, сформульованому ще М. С. Цветом. Це принцип розподілу компонентів суміші між двома фазами, одна з яких нерухома і має розвинуту поверхню, а інша – рухлива, представляє собою потік, що фільтрується крізь нерухомий шар.

Сьогодні ***хроматографія*** – це гібридний аналітичний метод, в якому хроматографічна колонка – складова аналітичної системи, суміщає розділення і визначення. Метод дозволяє розділити багатокомпонентну суміш речовин, ідентифікувати компоненти і визначити їх кількісний вміст. На відміну від інших методів, основаних на розділенні компонентів між фазами, хроматографія – це динамічний метод, що забезпечує багаторазовість актів сорбції – десорбції компонентів, які розділяють, тому що розділення відбувається у потоці рухливої фази. Цим обумовлена висока ефективність хроматографічного методу у порівнянні з методами сорбції та екстракції у статичних умовах, тому хроматографічними методами можливо швидке розділення складних сумішей, наприклад, амінокислот. Відмітимо, що на

важливість хроматографії вказує факт присудження 14 Нобелевських премій за роботи, виконані з використанням хроматографічних методів.

Хроматографічні методи класифікують за принципом розділення (табл. 10) залежно від агрегатного стану рухливої фази (рідинна, газова) і за формою нерухомого шару (паперова, тонкошарова, колонкова).

Таблиця 10. **Класифікація хроматографічних методів за принципом розділення**

Принцип розділення	Рухлива фаза (РФ)	Нерухома фаза (НФ)	Форма нерухомого шару	Хроматографія
Розподіл	Рідина	Рідина на папері	Смуги або листи хроматографічного паперу	Розподільна паперова
	»	Рідина на тонкому шарі сорбенту	Скляні пластинки або плівки	Розподільна тонкошарова
	»	Рідина на твердому носії	Колонка	Рідинно-рідинна (РРХ)
	»	Рідина на гелі або поруватому носії	»	Гель-хроматографія (ексклюзивна)
	Газ (пара)	Рідина на твердому носії	»	Газорідинна хроматографія (ГРХ)
Адсорбція	Рідина	Рідина на твердому носії: полярному або неполярному адсорбенті	»	Рідинно-адсорбційна (РАХ); нормально-фазова (НФХ) або обернено-фазова (ОФХ)
	»	Рідина на тонкому шарі сорбента	Скляні пластинки або плівки	Адсорбційна тонкошарова
	Газ (пара)	Сухий сорбент	Колонка	Газоадсорбційна (ГАХ)
Осадження	Рідина	Рідина на папері	Смуги або листи хроматографічного паперу	Осадова паперова
	»	Рідина на твердому носії	Колонка	Осадова
Іонний обмін	»	Іоніт (катіоніт або аніоніт)	»	Іонообмінна
Лігандообмін	»	Ліганд	»	Афінна (лігандообмінна)

Описуючи хроматографічне розділення, використовують нові терміни. Розчинник (або розчин інгредієнта), який повільно пропускають через колонку, називають *елюентом*, а сам процес – *елююванням*. Розчин, що витікає з колонки і містить речовини (в іонній чи молекулярній формі), які були сорбовані, називають *елюатом*. Стаціонарну (нерухому) фазу в хроматографічній колонці називають *сорбентом*, а речовину, що сорбується на стаціонарній фазі – *сорбатом*. Пристрій, з допомогою якого визначають концентрацію інгредієнта в елюаті, називають *детектором*. Швидкість проходження елюента через колонку, можна характеризувати часом проходження елюентом колонки або об'ємом елюата, в якому ще виявлено даний інгредієнт.

Усі хроматографічні процеси базуються на відмінностях у швидкості міграції окремих компонентів суміші через сорбент під впливом елюента. Між цими фазами встановлюється певна рівновага, яка при сталій температурі описується константою - концентраційним *коефіцієнтом розподілу*:

$$D = \frac{c_S}{c_M},$$

де c_S – концентрація речовини в сорбенті (стаціонарній фазі); c_M – концентрація розчиненої речовини в елюенті (мобільній фазі).

На рис. 24 показана схема елюентного хроматографічного розділення двокомпонентної суміші. Хроматографічну колонку заповнено подрібненим сорбентом. У верхню частину колонки вводять розчин проби, що містить два інгредієнти. Після цього у верхню частину колонки починають додавати елюент, в якому добре розчинні обидва інгредієнти.

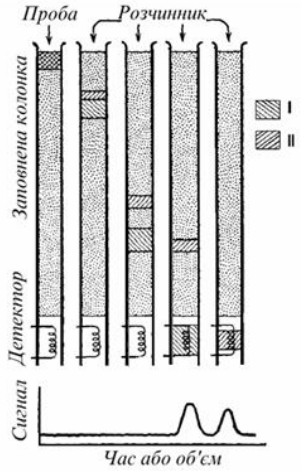


Рисунок 24 – Схема елюентного хроматографічного розділення двокомпонентної суміші

Проходячи разом із розчинником через сорбент, інгредієнти по різному взаємодіють з твердим сорбентом. Інгредієнт I, який гірше взаємодіє із сорбентом, за одиницю часу переміститься в колонці на більшу відстань, ніж інгредієнт II, який сильніше взаємодіє з сорбентом і за той же проміжок часу пройде меншу відстань. Під впливом елюенту інгредієнти, рухаючись колонкою, поступово розділяються, і через деякий час на виході з колонки з'являється порція елюату, в якій буде сконцентрований інгредієнт I, який слабше взаємодіє із сорбентом. Згодом, після появи інгредієнта I, на виході з колонки з'явиться інгредієнт II.

Якщо на виході з колонки помістити детектор, який допоможе фіксувати появу інгредієнтів I та II, то їх можна розділити, а потім кількісно проаналізувати.

Опис руху інгредієнтів суміші, що розділяється, вздовж нерухомої фази є основною задачею теорії хроматографії. З аналітичної теорії хроматографії маємо, що при тривалому проведенні процесу хроматографії відбувається розмивання аналітичного сигналу. Це дуже ускладнює процес визначення.

Відомо декілька теорій хроматографічного процесу. Значний вплив мають *теорія теоретичних тарілок* і *кінетична теорія*.

Теорія теоретичних тарілок, вперше запропонована для опису процесу дистиляції, була розповсюджена А. Дж. Мартином і Р. Л. Сингом на хроматографічні системи. Вона базується на таких припущеннях:

- колонка складається з певної кількості теоретичних тарілок;
- рівновага між фазами на кожній тарілці встановлюється миттєво;
- проба, що водиться, є малою;
- усі процеси, що проходять у колонці, розглядаються як взаємно незалежні.

Розглянемо її більш детально. Для характеристики ефективності хроматографічної колонки користуються такими поняттями, як *число теоретичних тарілок* (N), *висота теоретичної тарілки* (H) та *довжина колонки* (L). Перші два поняття, характеризуючи ефективність розділення колонки, не мають фізичного змісту. Хроматографічну колонку розглядають як низку дискретних шарів, які стикаються між собою, і в яких досягається рівновага між рухливою і нерухомою фазами. Ці шари називають *теоретичними тарілками.* Чим більшою кількістю теоретичних тарілок характеризується колонка, тим вища її роздільна здатність, тим вона ефективніша. Разом з тим, чим тонша теоретична тарілка, тим більше таких тарілок можна розмістити в хроматографічній колонці. Ці три характеристики пов'язані залежністю

$$N = \frac{L}{H},$$

де N – число теоретичних тарілок; H – висота теоретичної тарілки; L – довжина хроматографічної колонки.

Корисним параметром є *індекс утримування* або *коефіцієнт сповільнення*:

$$R = \frac{t_p}{t},$$

де R – індекс утримування або коефіцієнт сповільнення; t_p – час проходження розчинника через колонку; t – час проходження через колонку максимума елюентного піку.

Чим меншою є величина R, тим довше затримується розчинений інгредієнт на стаціонарній фазі. Чим більша різниця між індексом утримування двох інгредієнтів, тим легше такі інгредієнти можна розділити і тим вища *селективність* колонки.

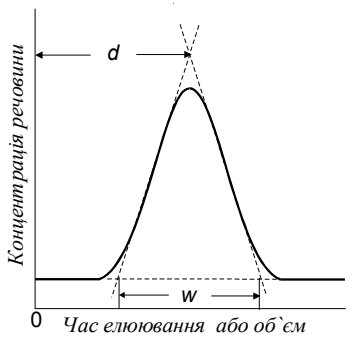


Рисунок 25 – Визначення числа теоретичних тарілок із хроматограми: W – величина основи піку, d – час появи елюатного піку на виході з колонки

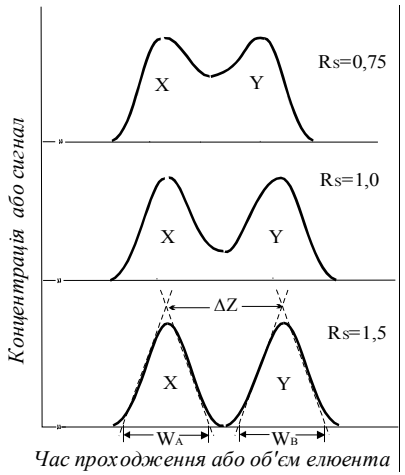


Рисунок 26 – Розміщення хроматографічних максимумів у випадку різної роздільної здатності (R_S) колонки

Важливою характеристикою є *форма елюентного піку* (рис. 25). У процесі руху по колонці внаслідок дифузії зона речовини розмивається, це впливає на її ширину і ширину піку, яка визначає ефективність хроматографічної системи.

За величиною основи піку (*W*) і об'ємом елюента (*d*), можна обчислити кількість теоретичних тарілок у колонці:

$$N = 16 \cdot \left(\frac{d}{W}\right)^2.$$

Кількісною характеристикою здатності колонки розділити речовини X і Y є *роздільна здатність* R_S: якщо вона висока, то піки на хроматограмі чітко розмежовані, не перекриваються. Цим забезпечується якісне розділення компонентів суміші. У випадку часткового перекривання максимумів розділення не є повним.

На рис. 26 показано розміщення максимумів з різними величинами R_S. Показано, що при $R_S = 0,75$ розділення компонентів практично не реалізується. Якщо $R_S = 1,5$, то перекривання максимумів становить 0,3%.

Величину R_S можна обчислити за відстанню між максимумами (ΔZ) та величиною основи піку: якщо $W_A \cong W_B$, то ці величини можна прирівняти до *W*. У разі значної відмінності між ними знаходять середнє значення *W*:

$$R_S = \frac{\Delta Z}{W},$$

де R_S – роздільна здатність колонки; ΔZ – відстань між максимумами на хроматограмі; *W* – ширина основи максимуму.

Теорія теоретичних тарілок дає можливість порівняти ефективність різних колонок, оцінити якість сорбента і заповнення колонки, але не дозволяє виявити залежність N і H від швидкості рухливої фази, природи і зернення

сорбенту, не надає практичних рекомендацій, що дозволять запобігти розмивання хроматографічних піків.

Кінетична теорія хроматографії основну увагу спрямовує на кінетику процесу, зв'язуючи висоту, еквівалентну теоретичній тарілці, з процесами дифузії, тривалим встановленням рівноваги і нерівноважністю процесу. Висота, еквівалентна теоретичній тарілці, пов'язана зі швидкістю потоку рівнянням Ван-Деемтера:

$$H = A + \frac{B}{U} + CU,$$

де A, B, C – константи; U – швидкість рухливої фази.

Константа A пов'язана з дією вихрової дифузії, що залежить від розміру частинок і щільності заповнення колонки, величина B пов'язана з коефіцієнтом дифузії молекул у рухливій фазі, ця складова враховує дію прокольної дифузії, а C характеризує кінетику процесу сорбція – десорбція, масопередачу та інші ефекти. Перша складова дає постійний внесок в H. Внесок другої складової значний у разі малої швидкості потоку. Зі збільшенням швидкості рухливої фази внесок третьої складової зростає, а другої – зменшується. Сумарна крива, що характеризує залежність H від швидкості потоку, є гіперболою. При невеликій швидкості потоку висота, еквівалентна теоретичній тарілці, зменшується, а потім починає зростати. Оскільки ефективність колонки тим вища, чим меншою є висота, еквівалентна теоретичній тарілці, оптимальна швидкість рухливої фази буде дорівнювати швидкості, що відповідає точці мінімуму цієї кривої. Кінетична теорія дає підґрунтя для оптимізації хроматографічного аналізу.

Залежність роздільної здатності хроматографічної колонки від кількості теоретичних тарілок, виведена на основі кінетичної теорії, має вигляд:

$$N = \left[\frac{4R_S}{R_B \cdot \left(\frac{1}{R_B} - \frac{1}{R_A} \right)} \right]^2,$$

де R_A, R_B – індекси утримування речовин A і B.

Відмітимо, що значення тих або інших характеристик змінюється залежно від мети аналізу. В якісному аналізі основна увага приділяється визначенню характеристик утримування та усунення викривлень цих величин за рахунок другого компонента. У кількісному аналізі важливо, щоб чіткість розділення забезпечувала достатню точність визначення площі або висоти хроматографічного піку.

3.1 Метод іонообмінної хроматографії

Іонообмінна хроматографія – метод розділення і аналізу речовин, що ґрунтується на здатності компонентів аналізованої суміші вступати в обмінні реакції з рухливими іонами адсорбенту. Під час аналізу досліджуваний розчин пропускають через хроматографічну колонку, заповнену дрібними зернами іоніту. Відбувається обмін іонами між фазами гетерогенної системи. Рухливою фазою зазвичай є вода, а нерухомою – мінеральні або органічні полімери, що містять активні іоногені групи і мають розгалужену матричну структуру, до складу якої входять фіксовані іони. Ці іони здатні під час контакту з розчинами електролітів обмінюватися на катіони або аніони розчинених речовин.

Здатність обмінювати іони характерна для багатьох природних (цеоліти, бентоніти, глауконіти) та штучних (іонообмінні смоли) речовин. Властивості штучних іонообмінників є більш стабільними, тому їх тепер частіше використовують. Якщо стаціонарна фаза має здатність обмінювати катіони, то її називають *катіонітом,* якщо аніони – *аніонітом.*

Синтетичні іонообмінні смоли (іоніти) – це полімерні матеріали, які містять багато функціональних груп. Катіоніти зазвичай містять сульфогрупу (RSO_3H) або карбоксильну групу (RCOOH), аніоніти – четвертинні амонієві основи $[RN(CH_3)_3^+OH^-]$, вторинні та третинні аміни.

Промисловими підприємствами випускаються іонообмінні смоли з дещо відмінними фізико-хімічними властивостями. Ці смоли мають різні торгові назви. У таблиці 11 наведено приклади іонітів, які виробляються у пострадянських та європейських країнах.

Таблиця 11. **Характеристика деяких катіонітів і аніонітів**

Іоніт	Структура	Тип	Функціональна група
Катіоніт КУ-1	Фенолформальдегідна	Сильно кислотний	$–SO_3H$; $–C_6H_5OH$
Катіоніт КУ-2	Полістирол з дивінілбензолом	Сильно кислотний	$–SO_3H$
Амберліт IR-120	Полістирол	Сильно кислотний	$–SO_3H$
Дауекс-50	Полістирол	Сильно кислотний	$–SO_3H$
Доліт С-60	Полістирол	Середньо кислотний	$–PO(OH)_2$
Катіоніт КБ-1	Полімер метакрилової кислоти і дивінілбензолу	Слабко кислотний	–COOH
Аніоніт АВ-17	Полістирол з дивінілбензолом	Сильно основний	$–N(CH_3)_3^+$
Аніоніт АВ-16	Піридинполіетилен-поліамін з епіхлоргідрином	Сильно основний	$–NH_2$; =NH
Аніоніт ЕДЕ-10п	Полістирол	Слабко основний	=NH; ≡N; $–N(CH_3)_3^+$
Вофатіт-М	Метафенілендіамін-формальдегідна	Слабко основний	=NH; ≡N

Процес іонного обміну можна описати рівновагою:

$$A_M + B_C \leftrightarrows A_C + B_M,$$

де A_M, B_M – іони у рухливій (мобільній) фазі; A_C, B_C – іони у нерухомій (стаціонарній) фазі.

Константа рівноваги цього процесу (константа обміну) дорівнює

$$K^m_{A/B} = \frac{a_{A_C} \cdot a_{B_M}}{a_{A_M} \cdot a_{B_C}}$$

У випадку використання рівноважних концентрацій іонів замість їхніх активностей, константу називають *коефіцієнтом селективності*:

$$K_{A/B} = \frac{[A_C] \cdot [B_M]}{[A_M] \cdot [B_C]}$$

Процес іонного обміну на катіоніті та аніоніті можна описати рівняннями:

$$xRSO_3^-H^+ + M^{x+} + xH_2O \leftrightarrows (RSO_3^-)_xM^{x+} + xH_3O^+$$

$$xRN(CH_3)_3^+OH^- + A^{x-} \leftrightarrows [RN(CH_3)_3^+]_xA^{x-} + xOH^-,$$

де M – катіон; A – аніон; R – частина молекули смоли.

Як видно, іонний обмін проходить між катіонами металів та гідроксонію або аніонами та іоном гідроксилу.

Для підготовки катіоніту (або аніоніту) до використання, спочатку його обробляють концентрованим розчином натрій хлориду. Тоді в катіоніті уся смола переходить у натрієву форму, в аніоніті – у хлоридну форму. Якщо через такий підготовлений для використання іоніт пропускати аналізований розчин, то відбувається обмін між іонами Na^+ і катіонами або іонами Cl^- та аніонами. Внаслідок цього на іоніті всі катіони (або аніони), які треба розділити, адсорбовані. Для переведення цих іонів знову в розчин через іоніт повторно пропускають концентрований розчин NaCl (або HCl). Проте в цьому випадку вимивання окремих іонів відбувається не одночасно, а послідовно. Першими вимиваються ті іони, які слабше зв'язані з функціональною групою іоніту, потім – сильніше зв'язані, і т.д. У результаті відбувається розділення іонів. Чим вищий заряд іона, тим сильніше він сорбується іонітом. Якщо іони однакового заряду, то їхня сорбція зумовлена розмірами гідратованих іонів та властивостями. У рядах катіонів однакового заряду сорбція збільшується від Li^+ до Cs^+ та від Mg^{2+} до Ba^{2+}:

$$Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Na^+ > H^+ > Li^+;$$

$$Ba^{2+} > Pb^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+}.$$

Для аніонів ряд селективності має такий вигляд:

$$SCN^- > I^- > NO_3^- > Br^- > Cl^- > OH^- > F^-.$$

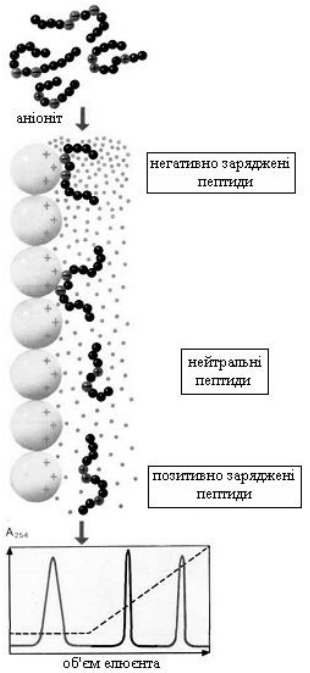


Рисунок 27 **– Поділ пептидів методом іонообмінної хроматографії**

Здатність іонітів сорбувати іони обмежена і характеризується *обмінною ємністю*. Повна обмінна ємність 1 г сухого іоніту, відмитого від сторонніх іонів, визначається кількістю ммоль еквівалентів іонів, які цей іоніт здатний сорбувати.

Як приклад іонообмінного процесу можна привести операцію пом'якшення води, при якій іони кальцію і магнію обмінюються на іони натрію. Крім звичайного обміну іонів на іонітах можна проводити розділення заряджених частинок, насамперед біополімерів (білки, нуклеїнові кислоти), деякі з яких мають амфотерні властивості (рис. 27). Саме ця область є головною для застосування іонообмінної хроматографії. Оскільки сумарний заряд таких макромолекул залежить від pH середовища, хроматографію проводять у буферних розчинах. У більшості випадків pH середовища у процесі поділу підтримують постійним.

Відмітимо, що іонний обмін – це фізико-хімічний процес. Тому на розділення впливають як фізичні (швидкість протікання розчину крізь колонку, розмір зерен іоніту, висота колонки, температура розчину тощо), так і хімічні (pH розчину, природа іонів, їх концентрація у розчині, схильність до гідратації, хімічний склад іонітів та ін.) чинники.

☝ До методів розділення, що ґрунтуються на реакціях іонного обміну між твердою або рідкою нерухомою фазою і рідкою рухливою фазою, належать класична іонообмінна хроматографія та високоефективна рідинна хроматографія на іонообмінних сорбентах – іонна хроматографія. До цієї ж групи методів можна також віднести іон-парну, лігандообмінну, осадову та адсорбційно-комплексоутворювальну хроматографію іонів.

Іонообмінна хроматографія має різноманітне застосування.

У препаративному масштабі за допомогою синтетичних іонітів вирішуються наступні завдання:

– деіонізація води (демінералізовану воду часто помилково називають дистильованою);

– видалення іоногенних домішок, присутніх в органічних розчинниках;

– очищення біополімерів, наприклад відділення детергентів і амфолітів, присутніх в розчинах білкових препаратів;

– заміна протиіонів в буферних розчинах;

– отримання препаратів радіоактивних ізотопів;

– використання в якості каталізаторів багатьох технологічних процесів етерифікації, омилення, дегідратації, гідратації, альдольной конденсації, полімеризації, інверсії цукрів, перегрупування, алкилювання, ціангідринного синтезу, утворення ацетатів, нітрування, епоксидування.

В аналізі за допомогою синтетичних іонітів вирішуються такі завдання:

– розділення і очищення від домішок іонів із спорідненими властивостями, наприклад іонів лантаноїдів, іонів актиноїдів; розділення складних біохімічних сумішей, зокрема продуктів гідролізу білків;

– визначення загального вмісту солей в розчині (шляхом іонообміну і подальшого визначення концентрації іонів водню);

– відокремлення іонів протилежного знаку, якщо вони перешкоджають аналізу (так, іони Fe^{3+}, Al^{3+} внаслідок співосадження перешкоджають визначенню сульфатів у вигляді $BaSO_4$ гравіметричним методом, тому, пропускаючи такий розчин через колонку з катіонітом, можна затримати на колонці всі небажані катіони, а в елюаті залишатимуться тільки іони SO_4^{2-}; аналогічно відділяють іони PO_4^{3-}, які не дають змоги визначити іони Ba^{2+} і Ca^{2+}, пропустивши розчин через колонку з аніонітом);

– аналіз гідролізатів білків, олігонуклеотидів, полісахаридів;

– концентрування малих кількостей іонів, особливо в процесі аналізу об'єктів навколишнього середовища (наприклад, для концентрування слідових кількостей металів під час аналізу природних вод).

В аналізі харчових продуктів іонообмінна хроматографія застосовується для концентрування катіонів металів, солей і органічних кислот з наступним аналізом елюату титриметричними, електрохімічними або оптичними методами; демінералізації харчових продуктів, під час проведення якої з продуктів видаляються іони та для розділення окремих іонів і сполук.

Лабораторна робота №5

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ НАТРІЙ ХЛОРИДУ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ КУХАРСЬКОЇ СОЛІ

Мета і завдання: закріпити теоретичні знання щодо хроматографічних методів аналізу на практиці, методом іонообмінної хроматографії визначити вміст натрій хлориду у водних розчинах кухарської солі.

Обладнання та хімічний посуд: хроматографічна колонка (рис. 28), заповнена катіонітом КУ-2; стакан хімічний місткістю 100 мл; піпетка місткістю 10,00 мл; циліндр мірний місткістю 50 мл; колба конічна місткістю 350 мл.

Реактиви та матеріали: вода дистильована; кислота хлоридна, HCl, 0,1 М водний розчин (приготований з фіксаналу); проби водних розчинів кухарської солі для аналізу.

Теоретична частина

Аналітичне визначення вмісту натрій хлориду у харчових продуктах проводиться різними методами. Вибір того або іншого методу обумовлений завданнями, що стоять перед аналітиком, складністю й особливостями матриці об'єкту аналізу.

Найпоширенішим методом визначення хлорид-іонів у розчині є метод осаджувального титрування – аргентометрія (титрант – розчин $AgNO_3$, індикатор – розчин $K_2Cr_2O_7$), у більшості випадків цей метод є арбітражним. Визначення вмісту натрій хлориду у водних розчинах (за умов його достатніх концентрацій) може проводитись рефрактометрично. Якщо ж концентрація його мала (наприклад, у питних водах), визначення доцільно проводити методом іонообмінної хроматографії.

Основою аналітичного визначення вмісту натрій хлориду методом іонообмінної хроматографії є обмінна реакція, що відбувається при пропусканні досліджуваного розчину, що містить Na^+ -іони, через катіоніт у H^+-формі:

$$R{-}H^+ + Na^+ = R{-}Na^+ + H^+.$$

У результаті іонообмінної реакції розчин, що витікає з іонообмінної колонки (елюент), містить іони H^+, кількість яких еквівалентна кількості іонів Na^+. Концентрацію іонів H^+ в елюенті визначають методом кислотно-основного титрування (алкаліметрично, у присутності метилового оранжевого).

Зауважимо, що таким чином визначається вміст катіонів у досліджуваному розчині. Для визначення вмісту аніонів досліджуваний розчин пропускають через хроматографічну колонку з аніонітом (наприклад, АВ-17) в OH^- -формі. Концентрацію OH^- -іонів в елюенті визначають ацидиметрично.

Методика виконання роботи

Підготовка хроматографічної колонки. Для виконання роботи слід підготувати хроматографічну колонку (рис. 28) – скляну трубку, схожу на бюретку, довжиною 25...30 см і внутрішнім діаметром 1 см. Іноді верхню частину трубки розширюють у вигляді лійки діаметром 2 см. У нижній частині трубки впаяно пористий скляний фільтр № 1. За відсутності фільтру нижню частину трубки заповнюють скляними бусинками і утрамбованою скляною ватою. Закінчується колонка краном.

Спочатку на технічних вагах взяти наважку катіоніту масою 10...15 г, перенести її у хімічний стакан і повністю залити дистильованою водою на 5...6 годин для набрякання. Набряклу смолу помістити у хроматографічну колонку, попередньо заповнену на третину дистильованою водою.

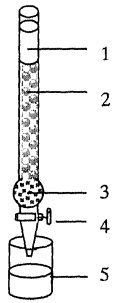


Рисунок 28 **–Хроматографічна колонка:** 1 - скляна трубка; 2 - іоніт; 3 - скляна вата (дренаж); 4 - кран або затискач;5 - стакан з елюатом

Перед початком роботи катіоніт слід перевести в активну форму, пропускаючи через хроматографічну колонку 30...40 мл 0,1 М розчину HCl з швидкістю 1-2 краплі/сек. Активований катіоніт промити дистильованою водою об'ємом 100...200 мл для видалення надлишку кислоти. Дистильовану воду (200…300 мл) пропускати через колонку з швидкістю 2...5 мл/сек до повної нейтралізації елюату. Реакцію елюату перевірити за метиловим оранжевим, який повинен набути жовтого забарвлення.

Під час промивання треба слідкувати, щоб над шаром іоніту завжди знаходився шар рідини у 2...3 см, оскільки дуже важливо запобігти попаданню у хроматографічну колонку повітря.

Виконання аналізу. Аліквоту досліджуваного розчину (орієнтовна концентрація NaCl – 0,1 моль/л) об’ємом 10,00 мл пропустити через підготовлену хроматографічну колонку зі швидкістю 3-4 краплі в секунду. Для видалення кислоти з катіоніту через колонку з такою же швидкістю пропустити 20 мл дистильованої води до слабко-кислої реакції вихідного розчину. Елюат і промивні воді зібрати у конічну колбу й відтитрувати робочим розчином NaOH у присутності метилового оранжевого.

Визначення провести три рази. Результати титрування записати у лабораторний журнал.

Масу іонів натрію у досліджуваному розчині розрахувати за формулою:

$$m\left(\mathrm{Na}^+\right)=\frac{M\left(\mathrm{Na}^+\right)\cdot c(\mathrm{NaOH})\cdot \overline{V}(\mathrm{NaOH})\cdot 100}{V_a\cdot 1000},\ \text{г.}$$

де $M(\mathrm{Na}^+)$ – молярна маса Натрію, г/моль; $c(\mathrm{NaOH})$ – молярна концентрація розчину натрій гідроксиду (титранту), моль/л; $\overline{V}(\mathrm{NaOH})$ – середній об'єм розчину титр анту, витрачений на титрування паралельних проб, мл; V_a – об’єм аліквоти розчину NaCl, мл.

Регенерація катіоніту. Після визначення катіоніт у хроматографічній колонці регенерують, тобто переводять у H^+-форму. Для цього проводять зворотну іонообмінну реакцію, пропускаючи через катіоніт 20-25 мл розчину хлоридної кислоти, а потім промивають дистильованою водою. Таким чином катіоніт може бути використаним багато разів.

3.2. Методи тонкошарової хроматографії

Метод тонкошарової хроматографії (ТШХ), який в даний час займає одне з провідних місць в аналізі складних природних, фармацевтичних, медико-біологічних і хімічних об'єктів, був розроблений у 1938 р. радянськими вченими, співробітниками Українського інституту експериментальної фармації М. А. Ізмайловим і М. С. Шрайбером. Тонкошарова хроматографія характеризується високою чутливістю і універсальністю, швидкістю і простотою виконання аналізу. Завдяки цим якостям, а також наочності, чіткому розділенню навіть дуже малих кількостей речовин (від 0,1 до 0,005 мкг) і надійності їх ідентифікації, ТШХ широко використовується для аналізу різних об’єктів, у т.ч. і харчових продуктів.

У методі ТШХ розділення речовин ґрунтується на їх розподілі в системі тверда нерухома фаза (адсорбент) – рідка рухлива фаза (розчинник) або в системі твердий носій – рідка нерухома фаза – рідка рухлива фаза.

Класична, найбільш проста та використовувана методика тонкошарової хроматографії включає наступні етапи:

1) нанесення аналізованої проби на шар сорбенту;

2) розподіл компонентів проби на окремі зони в потоці рухливої фази;

3) виявлення зон на шарі сорбенту (часто реагентом, що утворює з речовинами, які розділяються, забарвлені сполуки);

4) кількісне оцінювання отриманого розподілу, включаючи визначення величини утримування і вмісту речовин в зонах одержаної хроматограми.

Залежно від напряму руху рухливої фази розрізняють:

а) *висхідну* хроматографію – рухливу фазу наливають на дно хроматографічної камери, пластинка ставиться вертикально (рис. 29);

б) *низхідну* хроматографію – рухлива фаза подається зверху і рухається вниз вздовж шару сорбенту пластинки;

в) *радіальну* хроматографію – горизонтальне просування фронту розчинника: рухлива фаза підводиться до центру пластини, куди нанесена спільна суміш; компоненти суміші розташовуються в шарі у вигляді концентричних кілець.

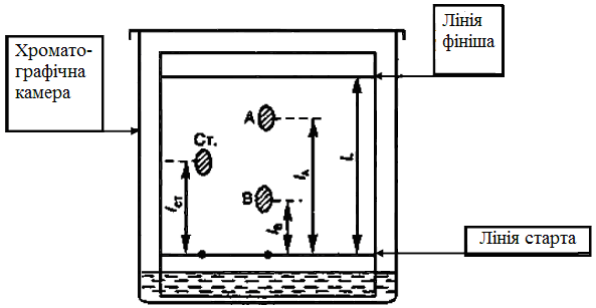


Рисунок 29 **– Схема розділення компонентів А і В методом висхідної ТШХ**

Сорбційні властивості системи в ТШХ характеризуються рухливістю R_f, яка дорівнює відношенню швидкості руху зони компоненту до швидкості руху фронту розчинника. На практиці величину R_f розраховують як відношення відстані *l*, пройденої речовиною, до відстані *L*, пройденої розчинником:

$$R_f = \frac{l}{L}.$$

Зазвичай для розрахунку вибирають точку в центрі плями. Величина R_f залежить від багатьох чинників: типу сорбенту (розміру зерна, природи груп на поверхні, товщини шару, його вологості), природи речовини, розчинників, рухомого складу фази, умов експерименту (температури, часу хроматографування, тощо). При збереженні всіх параметрів хроматографування значення коефіцієнта R_f визначається лише індивідуальними властивостями кожного компонента.

Для більш надійної ідентифікації поділюваних компонентів застосовують «свідки» - розчини стандартних речовин (у тому ж розчиннику, що й проба), наявність яких передбачається в аналізованому зразку. Стандартну речовину наносять на стартову лінію поряд з аналізованою пробою і хроматографують у тих самих умовах. На практиці часто використовують відносну величину:

$$R_{f,\,rel} = \frac{R_{f,\,x}}{R_{f,\,ñò}}$$

Відмітимо, що ефективність аналізу методом ТШХ значною мірою залежить від селективності і чутливості реакцій, що використовуються для виявлення компонентів аналізованої суміші, та інших чинників (табл. 12).

Так, вибір розчинника (рухливої фази) визначається природою сорбенту і властивостями поділюваних речовин. Часто застосовують суміші розчинників, що складаються з двох або трьох компонентів. Наприклад, при хроматографуванні амінокислот використовують суміш н-бутанолу з оцтовою кислотою і водою, при аналізі неорганічних іонів - водні буферні розчини, що створюють певне постійне значення pH.

Найважливішою характеристикою сорбентів є їх активність, тобто здатність утримувати компоненти поділюваної суміші. Сьогодні в якості сорбентів для поділу ліпофільних речовин застосовують силікагель, окис алюмінію, ацетильовану целюлозу, поліаміди; для поділу гідрофільних речовин - целюлозу, іонообмінники целюлозні, кізельгур, поліаміди та ін. Іноді для закріплення шару сорбенту до нього додають 5% гіпсу.

Підкладки для сорбенту (пластинки) виготовляють зі скла, алюмінієвої фольги або поліефірної плівки. Однією з переваг плівки є її прозорість майже до 320 нм, яка дозволяє проводити пряме фотометрирування багатьох речовин безпосередньо у шарі сорбенту.

Кількісні визначення в ТШХ можуть бути зроблені або безпосередньо на пластинці, або після видалення речовини з пластинки. При безпосередньому визначенні на пластинці вимірюють тим або іншим методом площу плями (наприклад, за допомогою міліметрової кальки) і за заздалегідь побудованим градуювальним графіком знаходять вміст речовини. Найбільш точним вважається метод, в якому речовину після поділу видаляють з пластинки і аналізують спектрофотометричним або іншим методом. Видалення речовини з пластинки зазвичай проводять механічним шляхом, хоч іноді застосовують і вимивання підходящим розчинником.

Таблиця 12. **Розділення деяких сполук методом ТШХ**

Сполуки	Адсорбент	Рухлива фаза	Спосіб виявлення на хроматограмі
Аліфатичні ненасичені вуглеводні	Силікагель – гіпс	Гексан	0,2%-вий розчин 2,7-дихлорфлуоресцеїну в етанолі
Ароматичні вуглеводні	Силікагель – гіпс	Бензол – метилацетат – 80%-ва форміатна кислота (4:4:2)	УФ-опромінювання; 0,05%-вий розчин флуоресцеїну
Багатоатомні спирти	Силікагель – гіпс	Хлороформ – метанол (9:1)	Калію йодат – бензидин
Аліфатичні спирти	Алюмінію оксид	Бензол – етер (2:3)	Пара йоду
Карбонільні сполуки	Силікагель – гіпс (з 0,1 моль/л борної кислоти)	*н*-Бутанол – ацетон – вода (4:5:1)	Розчин 2,4-динітрофенілгідразину або фосфомолібдатної гетерополікислоти
Оксикислоти	Силікагель – гіпс	Бензол – метанол – ацетатна кислота (45:8:4)	Розчин 0,04 г бромкрезолпурпурного у 100 мл 50%-вого етанолу
Феноли, їх похідні	Силікагель – гіпс	Бензол – діоксан – ацетатна кислота (95:25:4)	1%-вий водний розчин ферум (III) хлориду
Алкалоїди	Алюмінію оксид	Хлороформ – ацетон – діетиленамін (3:4:1)	Йодоплатинат
$Hg(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $BiONO_3$, $Cd(CH_3COO)_2$, $Cu(CH_3COO)_2$,	Силікагель	*н*-Бутанол – 1,5 М HCl – ацетонітрил – ацетон (100:20:0,5)	2%-вий розчин KI, потім пара H_2S
NaH_2PO_3, NaH_2PO_4, $NaH_2P_2O_7$	Силікагель - крохмаль	Метанол – концентрований амоніак – 10%-вий розчин трихлорацетатної кислоти – вода (50:15:5:30)	1%-вий водний розчин амоній молібдату, потім 1%-вий розчин станум дихлориду у 10%-вій хлоридній кислоті

В даний час ТШХ є одним з важливих методів контролю якості харчової продукції. Цим методом визначають ліпіди, амінокислоти, нуклеотиди, цукри, феноли, вітаміни, алкалоїди та інші сполуки. Метод ТШХ широко використовується при проведенні сертифікаційних випробувань продовольчих товарів за показниками безпеки (зміст пестицидів, нітрозамінів, афлатоксинів).

Контрольні запитання

1. Що називають хроматографією? Як були відкриті хроматографічні методи аналізу, у чому їх цінність?

2. За якими ознаками класифікують хроматографічні методи аналізу? Дати класифікацію хроматографічних методів.

3. Якими поняттями користуються для опису ефективності хроматографічної колонки?

4. На яких припущеннях базується теорія теоретичних тарілок?

5. Що називають роздільною здатністю хроматографічної колонки? Як її можна визначити?

6. У чому переваги кінетичної теорії хроматографії перед теорією теоретичних тарілок?

7. У чому сутність іонообмінної хроматографії?

8. Для яких цілей застосовуються іонообмінники в аналітичній хімії?

9. Як класифікуються іоніти за здатністю до іонного обміну?

10. Опишіть процес іонного обміну на катіоніті, аніоніті. Яку константу називають коефіцієнтом селективності, напишіть її математичний вираз.

11. Опишіть методику роботи з іонообмінною колонкою. Як провести регенерацію іоніту?

12. Який метод називають тонкошаровою хроматографією? Опишіть методику виконання аналізу методом висхідної ТШХ.

13. Від яких чинників залежить ефективність аналізу методом ТШХ?

14. Як використовуються метод ТШХ для контролю якості і безпечності харчових продуктів?

Контрольні задачі

1. Через хроматографічну колонку з катіонітом КУ-2 в H^+ -формі пропустили 20,00 мл розчину NaCl. Елюат відтитрували 15,00 мл 0,1000 М розчину NaOH. Напишіть реакцію іонного обміну між катіонітом та аналізованим розчином. Визначити вміст NaCl в аналізованому розчині.

2. Наважку кухарської солі масою 1,0004 г розчинили в мірній колбі на 100,00 мл. Аліквотну частину одержаного розчину об'ємом 10 мл пропустили через хроматографічну колонку з катіонітом КУ-2 в H^+ -формі. Елюат відтитрували 17,08 мл 0,1002 М розчину NaOH. Визначити вміст NaCl в кухарській солі.

3. Через хроматографічну колонку з аніонітом АВ-17 в OH^- - формі пропустили 10,00 мл досліджуваного розчину NaCl. Елюат відтитрували 12,37 мл 0,09045 М розчину HCl. Напишіть реакцію іонного обміну між аніонітом та аналізованим розчином. Визначити вміст NaCl в аналізованому розчині.

4. При ідентифікації амінокислот в концентраті з білкового гідролізату фронт розчинника (суміш *н*-бутанолу, оцтової кислоти і води) перемістився від центру хроматографічного паперу на 55 мм. Після обприскування хроматограми розчином нінгідрину отримали три синіх концентричних кільця з центрами, віддаленими від стартової лінії на 20, 25 і 45 мм. В ідентичних умовах хроматографували розчини амінокислот і отримали наступні коефіцієнти рухливості: аспарагінова кислота - 0,24, глутамінова кислота - 0,36, лізин - 0,46, валін - 0,64, аланін - 0,82, тирозин - 0,90. Які амінокислоти містяться в концентраті з білкового гідролізату?

5. При поділі суміші бензойної та *пара*-амінобензойної кислот методом хроматографії в тонкому шарі в потоці суміші гексану і ацетону встановлено значення рухливостей R_f, які дорівнюють 0,54 і 0,30, відповідно. Обчислити відносні значення коефіцієнтів рухливості обох кислот, якщо для стандарту - *орто*-хлорбензойної кислоти - R_f=0,48.

6. Після хроматографування на папері аналізованого розчину, який містить суміш аніонів X^- та Y^-, з використанням рухомої фази піридину та води (9:1) та стандарту - розчину бромід іону, одержані наступні дані: $R_f(Br^-)$=0,47, $R_f(X^-)$= 0,21, $R_f(Y^-)$=0,70. За тих же умов для свідків хлорид-іонів і йодид-іонів отримані наступні відносні коефіцієнти рухливості: $R_s(Cl^-)$=0,49, $R_s(I^-)$=1,51. Визначте відносні коефіцієнти рухливості аніонів X^- та Y^- та їх природу.

Завдання для навчально-дослідницької роботи студентів

1. Розробити методику визначення солей, утворених сильною основою і сильною кислотою (натрій хлориду, калій броміду, калій йодиду та ін.) методом іонообмінної хроматографії в поєднанні з амперостатичною кулонометрією. Визначити її метрологічні характеристики.

2. Розробити методику визначення солей, утворених сильною основою і слабкою кислотою (натрій бензоату, натрій саліцилату, натрій цитрату та ін.) методом іонообмінної хроматографії в поєднанні з амперостатичною кулонометрією. Визначити її метрологічні характеристики.

3. Визначити можливість ідентифікації барвників різної природи у харчових продуктах методом ТШХ.

4. Дослідити ацилгліцеринний склад жирів і олій методом тонкошарової хроматографії.

5. Провести виділення і якісне визначення фракційного складу ліпідних компонентів м'ясопродуктів емульсійної структури методом тонкошарової хроматографії.

6. Визначити можливість кількісного визначення бензойної кислоти у харчових продуктах методом ТШХ.

7. Провести порівняння методик ідентифікації амінокислотного складу сиру методом ТШХ у разі кислотного та ферментативного гідролізу.

8. Дослідити якісний вуглеводний склад кондитерських виробів (печиво, вафлі) методом ТШХ.

Список рекомендованих інформаційних джерел

Основна література

1. Васильев, В.П. Аналитическая химия. В 2-х кн.: Кн. 1. Аналитическая химия. Титриметрические и гравиметрический методы анализа [Текст]: Учебник. / В. П. Васильев. - М. :Дрофа, 2002 - 368 с.
2. Васильев, В.П. Аналитическая химия. В 2-х кн.: Кн. 2. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа [Текст]: Учебник. / В. П. Васильев. - М. : Дрофа, 2004 - 384 с.
3. Васильев, В. П. Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач [Текст] / В. П. Васильев, Л. А. Кочергина, Т. Д. Орлова. – М. : Дрофа, 2003. – 320 с.

Додаткова література

1. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2 т. Т. 1 [Текст] : учеб. для вузов / ред. А. А. Ищенко. — М. : Академия, 2010. – 351 с.
2. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2 т. Т. 2 [Текст] : учеб. для вузов / ред. А. А. Ищенко. — М. : Академия, 2010. — 411 с.
3. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. [Текст] / Ю. Ю. Лурье. - М. : Химия, 1989. – 448 с.
4. Черевко, О. І. Методи контролю якості харчової продукції [Текст]: Навч. посіб. / О. І. Черевко [та інші]. – Харків : ХДУХТ, 2005. – 230 с.

Література, корисна для виконання НДРС

1. Антипова, Л. В. Методы исследования мяса и мясных продуктов [Текст] / Л. В. Антипова, И. А. Глотова, И. А. Рогов. – М. : Колос, 2001. – 376 с.
2. Більченко, М. М. Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Кількісний аналіз [Текст] : Навч. посібник / М. М. Більченко. – Суми : ВТД «Університетська книга», 2007. – 142 с.
3. Васильев, В. П. Аналитическая химия. Лабораторный практикум [Текст] : Учеб. пособие / В. П. Васильев, Р. П. Морозова, Л. А. Кочергина. – М. : Дрофа, 2004. – 416 с.
4. Дворкин, В. И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа [Текст] / В. И. Дворкин. – М. : Химия, 2001. – 263 с.
5. Дёрффель, К. Статистика в аналитической химии [Текст] / К. Дёрффель. – М. : Мир, 1994. - 267 с.
6. Коренман, Я. И. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов. [Текст]: Учеб. пособие / Я. И. Коренман, Р. П. Лисицкая – Воронеж : ВГТА, 2002. – 408 с.
7. Крусь, Г. Н. Методы исследования молока и молочных продуктов [Текст] / Г. Н. Крусь, А. М. Шалыгина, З. В. Волокитина. – М. : Колос, 2000. – 368 с.
8. Лурье, И. С. Технология и технохимический контроль кондитерского производства [Текст] / И. С. Лурье. - М. : Легкая и пищевая пром-сть, 1981. – 328 с.
9. Лурье, И. С Технохимический контроль сырья в кондитерском производстве [Текст] : Справочник. / И. С. Лурье. - М. : Агропромиздат, 1987. – 272 с.
10. Методы технохимического контроля в виноделии [Текст] / Под ред. В. Г. Гержиковой. – Симферополь: «Таврида», 2002. – 260 с.
11. Николаева, М. А. Идентификация и обнаружение фальсификации продовольственных товаров [Текст] / М. А. Николаева, М. А. Положишникова. – М. : ИД «ФОРУМ»: ИНФРА-М, 2009. – 464 с.
12. Основы аналитической химии. Практическое руководство [Текст]: Учеб. пособие для вузов / В. И. Фадеева, Т. Н. Шеховцова, В. М. Иванов [и др.]; Под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Высш. шк., 2003. – 463 с.
13. Рудаков, О. Б. Технохимический контроль жиров и жирозаменителей [Текст] / О. Б. Рудаков, Н. В. Королькова, К. К. Полянский и др. – СПб : Лань, 2011. – 576 с.

Адреси у мережі Internet, які стануть у нагоді

1. http://aik-journal.ustu.ru/ - журнал «Аналитика и контроль»;
2. http://www.achem.univ.kiev.ua/moca/ - журнал «Методы и объекты химического анализа»;
3. http://www.maik.rssi.ru/cgi-perl/journal.pl?lang=rus&name=ankhim - журнал «Журнал аналитической химии»;
4. http://www.imet-db.ru/zavlabor/ - журнал «Заводская лаборатория. Диагностика материалов» - щомісячний науково-технічний журнал з аналітичної хімії, фізичних, механічних та математичних методів дослідження та сертифікації речовин і матеріалів;
5. http://www.chem.msu.ru/rus/vmgu/welcome.html – Вестник Московского Университета , серия «Химия»;
6. http://www.nbuv.gov.ua/portal/Soc_Gum/tovary/index.html - Міжнародний науково-практичний журнал "Товари і ринки";
7. http://www.nbuv.gov.ua/portal/natural/Khnit/index.html - науково-виробничий журнал «Харчова наука і технологія»;
8. http://www.nbuv.gov.ua/portal/natural/Khp/index.html - науковий журнал «Харчова промисловість»;
9. http://chembull.univer.kharkov.ua/ - Вісник ХНУ, серія «Хімія»;
10. http://www.nbuv.gov.ua/portal/Soc_Gum/Vdnuet/index.html - Вісник ДонНУЕТ ім. М. Туган-Барановського;
11. http://www.nbuv.gov.ua/portal/Soc_Gum/Vknteu/index.html - Вісник КНТЕУ;
12. http://www.nbuv.gov.ua/portal/natural/VKPI_hier/index.html - Вісник НТУ "КПІ", Серія "Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження";
13. http://www.nbuv.gov.ua/portal/natural/Vcpi/index.html - Вісник НТУ «ХПІ». Збірник наукових праць;
14. http://www.rusanalytchem.org/ - портал «Аналитическая химия в России»;
15. http://www.ximicat.com/ - література по хімії.

ДОДАТКИ

Додаток А

Q-тест за P=0,95

n	***2***	***3***	***4***	***5***	***6***	***7***	***8***	***9***	***10***
Q	0,94	0,77	0,64	0,56	0,51	0,48	0,46	0,44	0,41

Додаток Б

Коефіцієнти Стьюдента ($t_{P,f}$) за P=0,95

f	***1***	***2***	***3***	***4***	***5***	***6***	***7***	***8***	***9***
t	12,71	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,36	2,31	2,26

Додаток В

F-критерій за P=0,95

f_1 / f_2	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**8**	**10**	**12**	**20**
1	161	200	216	225	230	234	239	242	244	248
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,37	19,39	19,41	19,44
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,84	8,78	8,74	8,66
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,04	5,96	5,91	5,80
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,74	4,68	4,56
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,15	4,06	4,00	3,87
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,73	3,63	3,57	3,44
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,44	3,34	3,28	3,15
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,23	3,13	3,07	2,93
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,07	2,97	2,91	2,77

Навчальне видання

Укладачі:

ДОБРОВОЛЬСЬКА Олена Владиславівна
ОТРОШКО Наталя Олександрівна

Методи контролю продукції в галузі

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до самостійної роботи та виконання лабораторних і навчально-дослідницьких робіт з дисципліни для студентів денної та заочної форм навчання напряму підготовки 6.051701 «Харчові технології та інженерія» піднапряму «Харчові технології»

Модуль 2

Хімічні та фізико-хімічні методи аналізу

Підп. до друку 10.07.2012. Формат 60х84 1/16. Папір газет. Друк офсет.
Ум.-друк. арк. 5. Тираж 80 прим. Зам. №

Харківський державний університет харчування та торгівлі
61051, м. Харків – 51, вул. Клочківська, 333

ДОД ХДУХТ. 61051, м. Харків – 51, вул. Клочківська, 333