

Г.О. Петрушина, В.В. Киприч

Аналітична хімія

Практикум



Дніпропетровський державний аграрно-економічний університет

Кафедра хімії

Г.О. Петрушина, В.В. Киприч

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

практикум

Нікополь
"Принтхаус "Римм"
2014

УДК 543
ББК 24.4
П 31

РЕЦЕНЗЕНТИ:

Л.П. Циганок, професор кафедри хімії та хімічної технології високомолекулярних сполук Дніпропетровського національного університету імені Олеся Гончара, доктор хімічних наук,

О.П. Чигвінцева, завідувач кафедри хімії Дніпропетровського державного аграрно-економічного університету, кандидат технічних наук.

А.В. Токар, доцент кафедри хімії Дніпропетровського державного аграрно-економічного університету, кандидат хімічних наук.

Петрушина Г.О., Киприч В.В.

П 31 Аналітична хімія [текст]: практикум. - Нікополь: Принтхаус Римм, 2014. - 164 с.
ISBN 978-966-97420-4-9

Навчальний посібник містить основи аналітичної хімії і складений за навчальною програмою з аналітичної хімії для вищих аграрних закладів. До практикуму включено 15 лабораторних робіт, які містять понад 20 дослідів. Практикум включає якісний, кількісний аналіз, у тому числі інструментальний, статистичну обробку експерименту. До кожної лабораторної роботи подається теоретична частина, контрольні запитання і задачі. У Додатку наведені таблиці з довідковими даними. Матеріал призначено для студентів, що навчаються за спеціальностями "Агрономія" та "Харчові технології".

УДК 543
ББК 24.4

Рекомендовано до друку науково-методичною радою агрономічного факультету Дніпропетровського державного аграрно-економічного університету (протокол № 10 від 14.05.2014 р.)

ISBN 978-966-97420-4-9

© Петрушина Г.О., Киприч В.В., 2014

ВСТУП

Завдання аналітичної хімії – охарактеризувати матерію з хімічної точки зору і відповісти на два важливих питання: “що?” (Якісний аналіз) і “скільки?” (Кількісний аналіз). Все, що ми використовуємо і споживаємо, складається із хімічних речовин (хімічних сполук), і знання хімічного складу багатьох речовин важливо для повсякденного життя. Аналітична хімія відіграє важливу роль практично в усіх областях хімії, в сільськогосподарській, клінічній, судовій, фармацевтичній хімії, хімії навколишнього середовища, хімічному виробництві та металургії. Вміст Нітрогену у добриві визначає його цінність. Харчові продукти необхідно аналізувати на вміст як токсичних (залишкових кількостей пестицидів, шкідливих харчових добавок), так і основних компонентів, корисних речовин (вітамінів). У повітрі великих міст необхідно визначати вміст карбон(II) оксиду. Хворим на діабет необхідно постійно контролювати вміст глюкози у крові (більшість захворювань діагностується на підставі результатів хімічних аналізів). Якість промислової продукції часто залежить від співвідношення в ній хімічних речовин, тому визначення їх вмісту – необхідна операція в ході контролю якості. Так, вміст Карбону у сталі визначає її якість, а чистота лікарських препаратів – їх ефективність.

Сучасне сільське господарство передбачає ефективне використання мінеральних добрив, засобів захисту рослин, стимулювання росту, застосування препаратів для лікування тварин та проведення профілактичних заходів. Зростаюча хімізація вимогливо ставить питання про систематичний всебічний хімічний аналіз ґрунтів, кормів, продукції тваринництва та рослинництва. Велике значення має хімічний аналіз для розв’язування проблеми очищення навколишнього середовища й контролю чистоти води.

У зв’язку з використанням синтетичних пестицидів і гербіцидів, мікродобрив, комплексних мінеральних добрив перед аналітичною хімією виникла потреба визначення мікрокомпонентів у ґрунтах, рослинах, водах. Харчові продукти, які добувають з оброблених пестицидами рослин, можуть містити небезпечні для здоров’я кількості токсичних сполук. Успішне розв’язання

питань гігієни та токсикології під час використання пестицидів і гербіцидів можливе лише при наявності високочутливих і простих аналітичних методів визначення.

З історії аналітичної хімії

Хімічні вимірювання і засоби, необхідні для їх проведення, згадуються в найбільш ранніх письмових джерелах. Випробування золота вогнем описані у біблійній книзі Пророка Захарії (13:9), а цар Вавілона скаржився єгипетському фараону Амменофісу IV (1375-1350 рр. до н. е.) на те, що золото, яке той йому послав, “втрачало у вазі” після прожарювання в печі. Можливо, необхідність встановлення справжньої цінності золота була головним стимулом до отримання знань про аналіз. Архімед (287-212 рр. до н. е.) виконав неруйнівний аналіз золотої корони царя Герона. Він помістив корону, а також шматки золота і срібла, рівні їй по вазі, у посудини з водою і виміряв об’єми води, які витіснили кожен з трьох об’єктів. Об’єм води, витіснений короною, знаходився між об’ємами, витісненими золотом і сріблом. Це доводило, що корона складалася не з чистого золота.

Терези з’явилися так давно, що у дуже ранніх із знайдених документів це приписується богам. Вавілоняни створили стандартні терези близько 2600 р. до н.е. Вони вважали терези настільки важливим інструментом, що їх використання контролювали жерці.

Алхіміки зібрали воєдино хімічні пізнання, які склали основу якісного аналізу в його сучасному розумінні. Роберт Бойль в книзі “Хімік – скептик” (1661 р.) використовував термін аналітик. Антуана Лавуазьє вважають “батьком аналітичної хімії” завдяки ретельним кількісним експериментам, які він провів (з використанням аналітичних терезів) для доказу закону збереження маси. Лавуазьє був збирачем податків, а заняття наукою він розглядав як хобі. Саме через свою діяльність зі збору податків він був страчений на гільйотині 8 травня 1793 р. під час Великої французької революції.

Гравіметрія отримала розвиток у XVII столітті, а титриметрія – у XVIII і XIX століттях. У 1829 р. Гей-Люссак при титриметричному визначенні срібла досяг точності в 0,05% відносної похибки.

Підручники з аналітичної хімії почали з'являтися у 1800-х рр. У 1845 р. в Німеччині Карл Фрезеніус опублікував “Керівництво з кількісного хімічного аналізу”, а в 1894 р. вийшла книга Вільгельма Оствальда “Наукові основи аналітичної хімії”. Ця книга містила теоретичні пояснення багатьох явищ в аналітичній хімії за допомогою констант хімічних рівноваг і зробила великий вплив на розвиток хімії.

У ХХ столітті спостерігався розвиток інструментальних засобів аналізу. Друге видання книги Стівена Попова “Кількісний аналіз”, що вийшло в 1927 р., включало електрохімічні методи аналізу, кондуктометричне титрування, колориметричні методи. До теперішнього часу був здійснений великий прогрес у розвитку технології хімічного аналізу, яка включає складні і високопродуктивні прилади, керовані комп'ютерами, які дозволяють проводити вельми складні аналізи і вимірювання дуже низьких концентрацій речовин.

ПРЕДМЕТ І МЕТОДИ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

Аналітична хімія – це наука про методи визначення складу речовин або їх сумішей. Дисципліна аналітична хімія складається з якісного та кількісного аналізу. Завдання першого – ідентифікація елементів, іонів або сполук, присутніх у зразку (при цьому може становити інтерес наявність лише однієї певної речовини), завдання кількісного аналізу – визначення, скільки даного компонента (одного або декількох) міститься у зразку. При цьому зразок може являти собою тверде тіло, рідину, газ або суміш. Наявність залишків порошку на руці людини зазвичай становить інтерес лише з якісної точки зору (його кількість несуттєва), а ціна вугілля визначається кількісним вмістом у ньому домішок Сульфуру. Для кількісного аналізу дані про якісний склад зразка часто бувають відомі заздалегідь (наприклад, відомо, що кров містить глюкозу). В іншому випадку аналітику необхідно виконати якісні випробування перш, ніж зайнятися значно більш важким кількісним аналізом.

Методи аналітичної хімії ґрунтуються на різних принципах.

Класифікація методів аналізу

1. Об'єкти аналізу – неорганічні і органічні речовини.

2. Мета аналізу – визначення якісного і кількісного вмісту.

Методи якісного та кількісного аналізу, які дозволяють визначити в аналізованій речовині вміст окремих елементів, називають *елементним аналізом*; функціональних груп – *функціональним аналізом*; індивідуальних хімічних сполук, що характеризуються певною молекулярною масою – *молекулярним аналізом*.

Сукупність різноманітних хімічних, фізичних і фізико-хімічних методів розділення і визначення окремих структурних (фазових) складових гетерогенних систем, що розрізняються за властивостями і фізичною будовою і обмежених один від одного поверхнями розділу, називають *фазовим аналізом*.

3. Спосіб виконання – хімічні, фізичні та фізико-хімічні методи.

Хімічні – пов'язані з хімічними перетвореннями, внаслідок яких відбувається утворення осаду, зміна забарвлення, виділення газу. На іон, який відкривають, діють такою речовиною, яка перетворює його в нову сполуку з певними властивостями, за якими роблять висновок про наявність цього іону.

Основні хімічні методи:

- якісний аналіз (наявність іона визначають за зміною забарвлення, утворення осаду, виділенню газу тощо);

- гравіметрія (або масовий аналіз – концентрацію речовини визначають за масою утвореного осаду або різницею мас речовини до і після висушування або прожарювання);

- титриметрія (або об'ємний аналіз – концентрацію речовини визначають за об'ємом реагенту з відомою концентрацією, який був витрачений на реакцію з цією речовиною).

Фізичні – ґрунтуються на дослідженні залежності між фізичними властивостями та складом речовини.

Основні фізичні методи:

- рефрактометрія (склад визначається за величиною заломлення світла);

- поляриметрія (склад визначається за величиною обертання площини поляроїда);

- спектральний аналіз (склад визначається за спектрами випромінювання або поглинання досліджуваних речовин);

- люмінесцентний аналіз (базується на лінійній залежності між інтенсивністю люмінесценції (свічення атомів, молекул, іонів) і концентрацією речовини);

Фізико-хімічні – пов'язані з вивченням фізичних явищ, які виникають під час хімічних реакцій або супроводжують їх.

Основні фізико-хімічні методи:

- колориметрія (пов'язана з порівнянням інтенсивності поглинання світла забарвленими розчинами з різною концентрацією);
- хроматографія (ґрунтується на тому, що різні компоненти суміші по-різному адсорбуються твердою речовиною-адсорбентом);
- потенціометрія (пов'язана з вимірюванням різниці потенціалів, що виникає між електродами у розчині);
- нефелометрія (відбивання і розсіювання світла осадами, які утворюються в результаті хімічних реакцій).

4. Маса проби – макро (мезо-) – (0,1 ... 1,0 г); напівмікро – (0,01 ... 0,10 г); мікро – (0,001 ... 0,010 г); ультрамікроаналіз – (< 0,001 г). Така класифікація умовна, а межі класів нечіткі. Останні дві категорії часто об'єднують під назвою “аналіз слідових кількостей”. У табл. 1. наведена приблизна класифікація методів залежно від маси або об'єму проби.

Таблиця 1

Класифікація методів аналізу за розміром проби

Назва	Маса проби (мг)	Об'єм проби (мкл)
Мезоаналіз (макроаналіз)	> 100	> 100
Напівмікроаналіз	10-100	50-100
Мікроаналіз	1-10	< 50
Ультрамікроаналіз	< 1	

Класифікація за об'ємом зазвичай застосовується в клінічних лабораторіях. Для операцій з мікро- і ультрамікрокількостями речовини необхідна спеціальна апаратура і мікроваги.

Методи виконання аналітичної реакції

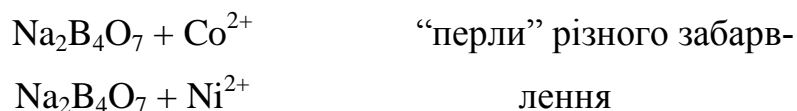
В основу аналітичних методів покладено отримання і вимірювання аналітичного сигналу, *тобто будь-який прояв хімічних і фізичних властивостей речовини в результаті протікання хімічної реакції*. Аналітичні реакції можна проводити “сухим” і “мокрим” шляхом. Так, реакції забарвлення полум'я (Na^+ – жовтий; Sr^{2+} – червоний; Ba^{2+} – зелений), утворення забарвлених “перлів” бури здійснюються “сухим” шляхом.

До “сухих” методів належать:

- проба на забарвлення полум'я;
- отримання кольорових перлів (забарвлені скла);

- метод розтирання порошків.

Перли отримують сплавленням досліджуваної речовини з натрій тетраборатом або натрій-амоній гідрофосфатом в петельці платинової дротинки над полум'ям. Хром забарвлює перл у зелений колір, Кобальт – у синій, Манган – у фіолетовий.

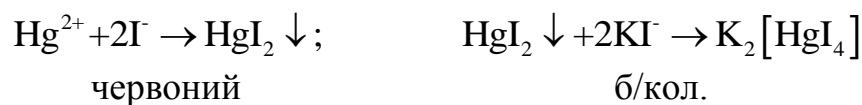


Метод розтирання твердої речовини, яку аналізують, з твердим реактивом був запропонований Ф.М. Флавицьким. Його можна застосовувати у випадку, коли при розтиранні утворюються забарвлені сполуки або виділяються гази. Наприклад, при розтиранні кристалів ферум(III) сульфату з твердим амоній роданідом з'являється червоне забарвлення ферум(III) роданіду, а при розтиранні солі амонію з кальцій гідроксидом виділяється амоніак.

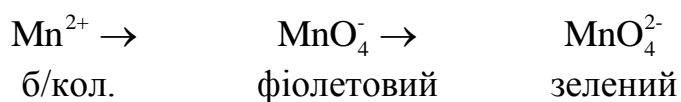
Найбільш часто аналітичні реакції проводять у розчинах. Аналізований об'єкт (індивідуальна речовина або суміш речовин) може знаходитися в будь-якому агрегатному стані (твердому, рідкому, газоподібному). Об'єкт для аналізу називається *зразком* або *пробою*. Один і той же елемент у зразку може перебувати в різних хімічних формах. Наприклад: S^0 , S^{2-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} і т. ін. Залежно від мети і завдання аналізу після переведення в розчин проби проводять *елементний аналіз* (визначення загального вмісту Сульфуру) або *фазовий аналіз* (визначення вмісту Сульфуру в кожній фазі або в її окремих хімічних формах). Виконуючи ту чи іншу аналітичну реакцію, необхідно суворо дотримуватися певних умов її протікання (температура, рН розчину, концентрація) з тим, щоб вона протікала швидко і мала досить низьку межу виявлення.

Аналітичні сигнали методів якісного аналізу

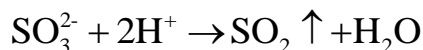
1. Утворення або розчинення осаду



2. Поява, зміна, зникнення забарвлення розчину (кольорові реакції)



3. Виділення газу



4. Реакції утворення кристалів суворо певної форми (мікрокристалоскопічні реакції)

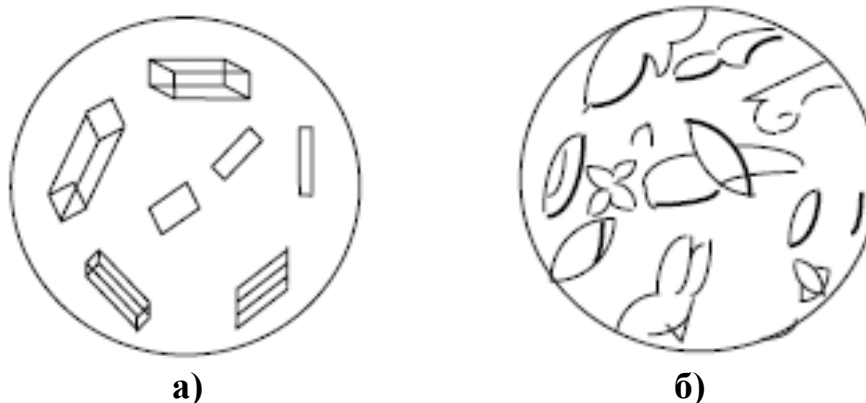


Рис. 1. Вид кристалів $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$:

а - повільна кристалізація; б - швидка кристалізація.

5. Реакції забарвлення полум'я.

Класифікація аналітичних реакцій

Всі аналітичні реакції можна класифікувати за метою чи колом об'єктів, для яких використовуються ці реакції.

1. *Групові реакції*, коли один і той же реактив реагує з групою іонів, з отриманням однакового сигналу. Наприклад, для відокремлення групи іонів (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}) використовують реакцію їх з хлорид-іонами, при цьому утворюються білі осадки AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2 .

2. *Вибіркові (селективні) реакції*. Приклад: йодокрохмальна реакція. З цією метою використовують органічні реагенти. Наприклад: диметилгліоксим + $\text{Ni}^{2+} \rightarrow$ утворення червоного осаду нікол диметилгліоксиму.

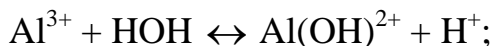
Змінюючи умови протікання аналітичної реакції, можна невібіркові реакції зробити вибірковими. Наприклад: якщо реакції – Ag^+ , Pb^+ , Hg_2^{2+} , + Cl^- проводити при нагріванні, тоді PbCl_2 не осаджується, так як він добре розчинний у гарячій воді.

3. *Реакції комплексоутворення*, які використовують для маскування іонів, що заважають. Наприклад: для виявлення Co^{2+} в присутності Fe^{3+} за допомогою

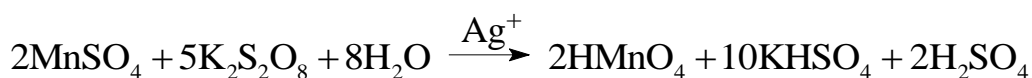
KSCN, реакцію проводять у присутності флуорид-іонів: $\text{Fe}^{3+} + 4\text{F}^- \rightarrow [\text{FeF}_4]^-$, $K_{\text{н}} = 10^{-16}$, в той час як $K_{\text{н}}[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^- \approx 10^{-5}$. При цьому Fe^{3+} зв'язані у комплекс і не заважають визначенню іонів Co^{2+} .

Реакції, які використовують в аналітичній хімії

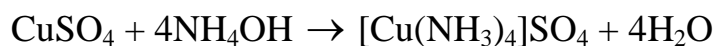
1. Гідроліз (за катіоном, за аніоном, за катіоном і аніоном)



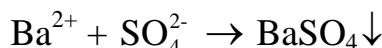
2. Реакції окиснення-відновлення



3. Реакції комплексоутворення



4. Реакції осадження



Окремі стадії хімічного аналізу

Вибір методу і методики

Необхідно враховувати:

- тип проби;
- розмір проби;
- необхідну пробопідготовку;
- необхідну чутливість (залежно від діапазону концентрацій речовини, яка визначається);
- необхідну селективність, присутність заважаючих речовин;
- необхідну правильність і відтворюваність;
- доступність апаратури;
- досвід роботи, необхідність залучення інших фахівців;
- вартість аналізу;
- швидкість виконання аналізу;
- наявність в хімічній літературі необхідних методик;
- наявність стандартних методик.

Отримання представницької проби

Необхідно враховувати:

- тип проби, її розмір, ступінь гомогенності;
- похибки пробоотбору.

Підготовка проби до аналізу

Необхідно враховувати:

- агрегатний стан проби (тверда, рідка, газоподібна);
- необхідність розчинення;
- озолення, мінералізація;
- відокремлення або маскування компонентів, що заважають;
- концентрування;
- хімічна зміна (дериватизація) компонента, який визначається;
- створення певних умов середовища (рН, додавання реагентів).

Виконання необхідних операцій хімічного розділення:

- відгонка;
- осадження;
- екстракція;
- сорбція;
- хроматографічне розділення (може бути виконано в ході вимірювання);
- електрофорез (може бути виконаний в ході вимірювання).

Вимірювання аналітичного сигналу

Необхідно враховувати:

- виконання градування;
- перевірка правильності вимірювання (за зразками порівняння, за допомогою контрольного дослід);
- необхідність повторних вимірювань.

Обчислення результатів, складання звіту

- статистичний аналіз, оцінка достовірності;
- виконання звіту з даними про точність, довірчим інтервалом.

Основні поняття в аналітичній хімії

Аналітична реакція - це хімічне перетворення, яке має зовнішній ефект: зміна кольору, поява осаду, утворення газу, виділення чи поглинання теплоти тощо і проводиться з певною метою.

Розрізняють загальні й специфічні хімічні реакції. До загальних належать аналітичні реакції характерні для кількох іонів. Наприклад, на іони Ba^{2+} і Ca^{2+} загальною є реакція з SO_4^{2-} , в результаті якої утворюються схожі кристалічні осади $BaSO_4$ і $CaSO_4$. Тому, виходячи із загальних реакцій, роблять висновок про наявність або відсутність цілої групи іонів. Специфічною називають тільки таку реакцію, яка дозволяє виявити певний іон в присутності інших іонів, тобто це реакція характерна тільки для конкретного іона.

Необхідно чітко розрізняти терміни селективний і специфічний.

Селективна реакція протікає з декількома або багатьма речовинами, але переважно - з однією певною речовиною.

Специфічна реакція протікає лише з однією речовиною.

На жаль, дуже мало реакцій є специфічними, але багато з них мають селективність. Селективності можна досягти за допомогою різних прийомів, наприклад:

- спеціальна пробопідготовка (зокрема, екстракція, осадження);
- використання селективних детекторів у вимірювальних приладах;
- спрямоване хімічне перетворення (дериватизація) компонента який визначається - наприклад, дериватизація певних функціональних груп за допомогою детектуючих реагентів;
- використання хроматографії - високопродуктивного методу розділення.

Таким чином, лише деякі методики аналізу селективні самі по собі. Зазвичай селективність досягається за допомогою відповідної підготовки проби і вибору умов вимірювання.

Технічний аналіз поділяється на *загальний* – аналіз речовин, що зустрічається на всіх підприємствах (аналіз H_2O , палива, мастильних мате-

ріалів) та *спеціальний* – аналіз речовин, що зустрічаються тільки на даному підприємстві (сировина, напівпродукти, відходи виробництва, кінцевий продукт).

Методика аналізу – докладний опис виконання аналітичних реакцій із зазначенням умов їх виконання.

Терміни “аналізувати” і “визначати” розрізняються за значенням. Говориться, що пробу аналізують на вміст у ній одного або декількох компонентів. Компоненти, вміст яких вимірюють, називаються *аналітами*. Процес вимірювання вмісту аналіту називається *визначенням*. Наприклад, в ході аналізу крові на вміст хлоридів ми визначаємо концентрацію хлорид-іонів. Таким чином, пробу аналізують, щоб визначити в ньому вміст компонента.

Компоненти проби можна розділити на головні (вміст більше 1%), супутні (0,1-1%) і слідові (менше 0,1 %). Компоненти з вмістом порядку частин на мільйон і менше можна назвати ультраслідовими.

Аналіз може бути повним або частковим залежно від того, визначають всі компоненти проби чи лише деякі з них. Найчастіше в ході аналізу необхідно визначити вміст одного конкретного компонента або класу речовин.

Лабораторні роботи

Лабораторні заняття з аналітичної хімії ставлять за мету допомогти засвоїти теоретичні положення хімії, оволодіти навичками постановки наукового хімічного експерименту, лаконічного запису спостережень, обробки результатів, користування табличними та довідковими матеріалами, проведення аналізу та узагальнення результатів на основі досліджень.

Лабораторні заняття можуть бути корисними лише в тому випадку, якщо виконуються свідомо, не механічно. Тому перед кожним лабораторним заняттям необхідно вивчити основні теоретичні положення певної теми, теоретичний вступ та описання техніки виконання роботи, набути навичок виконання розрахунків.

Виконання лабораторних робіт вимагає попереднього ознайомлення із застережними заходами, правилами роботи у хімічній лабораторії та точного їх дотримання.

Правила роботи в аналітичній лабораторії і техніка безпеки

На лабораторних роботах використовуються їдкі, агресивні й отруйні речовини. Тому робота в хімічній лабораторії безпечна лише за чіткого дотримання загальних правил і вимог техніки безпеки.

1. При виконанні лабораторних робіт потрібно суворо користуватися методичними посібниками. Приступати до виконання дослідів лише уявивши його мету і завдання, обдумавши окремі етапи виконання дослідів. Будь-яке відхилення від методики чи порядку аналізу можливо тільки з дозволу викладача. Досліди повинні виконуватися акуратно, без квапливості, з дотриманням усіх вимог, що містяться в методичних вказівках.

2. До виконання лабораторних робіт студенти допускаються лише при наявності захисного одягу – халату.

3. На робочому місці не повинно бути сторонніх предметів. У лабораторії необхідно дотримуватися тиші, забороняється їсти, пити і займатися сторонніми справами.

4. Працюючи з хімічними реактивами, необхідно уникати того, щоб реактиви потрапляли на одяг, обличчя, руки. Сухі реактиви слід брати за допомогою шпателя, розчини – піпеткою, для кожного реактиву необхідно мати окремий шпатель або піпетку. Брати твердий луг тільки пінцетом або щипцями. Об'єми кислот та лугів, а також інших отруйних рідин дозволяється вимірювати лише за допомогою мірного циліндру, піпетки з гумовою грушею. Наливаючи розчин в пробірку, її потрібно тримати на деякій відстані від себе.

5. У поводженні з невідомими речовинами необхідно проявляти підвищену обережність. *Ні за яких обставин не можна куштувати речовину на смак!* нюхайте розчини або тверді речовини лише спрямовуючи їх пари або гази до себе рухом руки, а не вдихаючи запах на повні легені. Необхідно негайно прибрати усе пролите, розбите і просипане на столах або на підлозі в лабораторії.

6. Для роботи можна використовувати лише реактиви, які знаходяться в хімічному посуді, на яких є етикетки з назвами. Не користуватися невідомими реактивами (без написів і етикеток).

7. Посуд та прилади завжди повинні бути чистими. Для запобігання забруднення реактивів у склянках забороняється занурювати використані піпетки з залишками інших реактивів, а забруднений реактив слід відразу ж замінити на чистий.

8. Надлишок реактиву не виливати і не висипати назад в посуд, з якого вони взяті, а поміщати в посуд для зливу або спускати із струмом води в каналізацію. Не дозволяється виливати у раковину розчини кислот, лугів і солей Меркурію, викидати осади, фільтри, бите скло, папір тощо. Для цього користуються спеціальним посудом. Всі розчини, що містять солі Аргентуму, слід збирати у спеціальний посуд для регенерації металу.

9. Забороняється нахилитися над посудиною з киплячою рідиною. Нагріваючи рідини, тримати пробірку отвором від себе і людей, що знаходяться поруч, оскільки може статися викид рідини і бризки рідини можуть попасти в обличчя та очі. Забороняється нагрівати рідину в герметично закритому посуді.

10. При переміщенні колб та хімічних стаканів з гарячими рідинами потрібно дотримуватись підвищеної безпеки. Гарячі прилади та посуд ставити слід лише на спеціальні підставки, а не прямо на стіл.

11. Всі роботи, пов'язані з виділенням летких речовин, випаровуванням та кип'ятінням розчину, які містять кислоту та амоніак, роботи з органічними розчинниками, а також спалювання досліджених речовин виконують тільки в витяжній шафі при ввімкненій тязі та опущеним захисним екраном.

12. Щоб запобігти отруєнь, в лабораторії категорично забороняється приймати їжу. Після лабораторної роботи необхідно ретельно вимити руки.

13. Вогнебезпечні, горючі, легкозаймисті, низькокиплячі речовини слід тримати подалі від вогню та електронагрівальних приладів.

14. З метою протипожежної безпеки хімічна лабораторія забезпечена вогнегасниками, піском, ковдрами. Кожний студент повинен знати, де знаходяться протипожежні засоби і порядок термінової евакуації з лабораторії під час пожежі.

15. При роботі з електроприладами суворо дотримуватись усіх правил, які наведені при описанні приладу. Категорично забороняється залишати діючі прилади під напругою без догляду.

16. Металічна ртуть та її пари – сильна отрута. Тому ртуть, пролита в результаті поламки приладів або розбитті термометрів, має бути ретельно зібрана. Збирають ртуть за допомогою амальгамованих пластинок з міді чи білої жерсті.

17. У лабораторії необхідно дотримуватися та підтримувати чистоту. По закінченні роботи вимикають електроприлади, ретельно миють використаний посуд, прибирають робоче місце, витирають поверхню столу вологою ганчіркою, миють руки з милом та закривають водопровідні крани.

18. Слід повсякденно економити електричну енергію, газ і дистильовану воду.

19. Про усі випадки відхилення від нормального ходу лабораторного заняття, порушення даних правил, повідомляти передусім викладача або чергового лаборанта.

Часто здоров'я, а іноді і життя постраждалого залежить від того, наскільки швидко та правильно була йому надана перша допомога. Кожний співробітник лабораторії та працюючий в ній студент повинен знати як практичні знання першої допомоги (табл. 2), так і міри зниження небезпеки чи тяжкості травми в момент нещасного випадку.

Після надання першої допомоги потерпілого направити до лікаря.

Перш за все необхідно засвоїти, що в аналітичній лабораторії, більш ніж де б то не було ще, мають значення чистота і акуратність. Це відноситься і до ведення лабораторного журналу. Всі результати необхідно записувати в журнал чорнилом безпосередньо тоді, коли вони отримані. Це буде додатково виграшем у часі. Якщо ви будете вести записи безпосередньо в процесі експерименту, то зможете виявити похибки в результатах вимірювань або розрахунках. Якщо записувати результати відразу в журналі (а не на чернетках), то меншою буде вірогідність втрати даних. Хороше ведення лабораторного журналу – запорука отримання достовірних результатів.

**Надання першої допомоги в результаті нещасного випадку
в хімічній лабораторії**

Подія	Перша допомога
Порізи склом	Продезінфікувати рану розчином спирту або гідроген пероксиду, обробити йодом і перев'язати бинтом
ОПІКИ	
Опіки вогнем, парою, гарячими предметами	
I-й ступінь (почервоніння)	Накласти вату, змочену етиловим спиртом. Повторити змочування
II-й ступінь (пухирі)	Те ж саме. Обробляти 5%-вим розчином KMnO_4 або 5%-вим розчином таніну
III-й ступінь (руйнування тканин)	Покрити рану стерильною пов'язкою і викликати лікаря
Опіки кислотами, Хлором або Бромом	Промити опік великою кількістю води, потім 5%-вим розчином NaHCO_3 (харчова сода)
Опіки лугами	Промити рясно водою, обробити 2%-вим розчином оцтової кислоти
Опіки очей	При опіку кислотами промити 3%-вим розчином Na_2CO_3 . При опіку лугами застосовувати 2%-вий розчин оцтової кислоти
ОТРУЄННЯ	
Попадання їдких речовин в рот та органи травлення	При попаданні кислот випити кашку з магній оксиду. При попаданні лугів випити розчин лимонної кислоти або дуже розведеної оцтової кислоти
Отруєння твердими або рідкими речовинами	Викликати блювоту, випивши 1%-вий розчин купрум (II) сульфату CuSO_4
Отруєння газами	Потерпілого негайно вивести на свіже повітря

ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

Якісний аналіз неорганічних сполук у більшості випадків це аналіз водних розчинів електролітів, які містять катіони і аніони. Катіони і аніони можна поділити на аналітичні групи, які характеризуються однаковим відношенням до дії групових реагентів. Реактиви, що дозволяють виявити і видалити із складної суміші цілу групу подібних іонів, називають *груповими реагентами*; за допомогою специфічних – визначають лише один іон.

Аналітична група – це група іонів, яка з певним реактивом – груповим реагентом за певних умов дає подібні аналітичні реакції. Катіони підрозділяють на п'ять аналітичних груп за розчинністю їх карбонатів, сульфатів, хлоридів і гідроксидів. Послідовність визначення аналітичних груп з розчину зворотна їх нумерації: першими виявляють і видаляють катіони V-ої групи, далі IV, III, II, а катіони I-ої групи – в останню чергу. Широко використовують три класифікації іонів:

1) *сірководнева* (сульфідна) класифікація – в її основі лежить відношення катіонів до іонів S^{2-} , CO_3^{2-} та Cl^- ;

2) *кислотно-лужна* класифікація – ґрунтується на відношенні катіонів до кислот (HCl та H_2SO_4), розчинів лугів (KOH або $NaOH$) та амоніаку;

3) *амоніачно-фосфатна* класифікація – ґрунтується на різній розчинності фосфатів у воді, кислотах (сильних та слабких), лугах та у водному розчині амоніаку.

За кислотно-лужною системою (табл. 3) всі катіони поділяють на шість аналітичних груп: до *першої* відносять катіони, які не мають групового реактиву; до *другої* – катіони, які осаджуються у вигляді малорозчинних хлоридів; *третьої* група включає катіони, що осаджуються у вигляді малорозчинних сульфатів; *четвертої* групу утворюють катіони, які взаємодією з надлишком лугу утворюють розчинні сполуки типу алюмінату; *п'ятої* група об'єднує катіони, які осаджуються водним розчином амоніаку у вигляді гідроксидів, нерозчинних у надлишку реактиву; до *шостої* групи відносять катіони, які утворюють з груповим реактивом розчинні у воді комплексні сполуки – амоніакати.

Таблиця 3

Кислотно-лужна класифікація катіонів

Номер групи	Катіони	Груповий реагент
I	Na^+ , K^+ , NH_4^+	–
II	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}	HCl
III	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	H_2SO_4
IV	Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , As(V), As(III), Sn(IV) , Sn^{2+}	KOH або NaOH (надлишок)
V	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Sb(V), Sb(III)	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
VI	Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+}	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (надлишок)

Таблиця 4

Сульфідна класифікація катіонів

Номер групи	Катіони	Груповий реагент	Розчинність	
			Сульфідів	Інших солей
I	Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}	Немає	Розчинні у воді	Карбонати розчинні у воді*
II	Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Розчинні у воді	Карбонати нерозчинні у воді
III	Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Нерозчинні у воді,** але розчинні в розведених кислотах	
IVA	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+}	H ₂ S в присутності HCl	Нерозчинні у воді та в розведених кислотах	Хлориди нерозчинні у воді
IVБ	Cu^{2+} , Cd^{2+}			Хлориди розчинні у воді
V	Hg^{2+} , As^{3+} , As^{5+}	Na_2S	Нерозчинні у воді, розведених кислотах, але розчинні в Na_2S	

* MgCO_3 розчиняється тільки в присутності солей амоніаку

**сульфіди Cr^{3+} , Al^{3+} розкладаються водою

Вимоги до реакцій в якісному аналізі

Реакції, що використовуються в якісному аналізі повинні відбуватися швидко, відрізнятися високою чутливістю і бути необоротними.

Середовище розчину. Однією із найважливіших умов є підтримання певного середовища розчину, який аналізується. Наприклад, не можна виявити катіон Кальцію дією амоній оксалату в присутності хлоридної кислоти, тому що він розчинний у сильних кислотах.

Температура. Важливою умовою виконання реакцій є певна температура розчину. Велика кількість аналітичних реакцій виконується на холоді, тобто при кімнатній температурі або при охолодженні пробірки проточною водою; це необхідно при осадженні натрій гексагідроксостибіату $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ або калій гідротартрату. Деякі реакції проводять при нагріванні. Так, іон амонію виявляють дією луку на досліджуваний розчин при нагріванні за запахом амоніаку або зміною кольору лакмусового папірця на синій.

Концентрація. Для виконання реакції дуже важлива достатньо висока концентрація в розчині іонів, які визначають. Якщо утворюється малорозчинна сполука, яка випадає в осад при невеликій концентрації визначуваного іону, то вважають, що реакція високочутлива.

Для якісного аналізу речовину у більшості випадків переводять в розчин, потім визначають у ньому окремі компоненти. Речовину, яку досліджують, спочатку розчиняють в дистильованій воді або у розчинах оцтової, хлоридної, нітратної кислот або лугах, потім в отриманому розчині виявляють іони, використовуючи при цьому специфічні реакції. Якщо для іона не існує відповідної характерної реакції, застосовують попереднє розділення іонів.

Якісне виявлення іонів у розчині можна виконувати *дробним і систематичним* методами. Застосування систематичного методу передбачає розділення іонів на групи і виявлення їх у кожній групі в певній послідовності, що виключає помилки, які може зробити недосвідчений аналітик, виконуючи аналіз дробним методом. Розділення іонів на групи в систематичному ході аналізу застосовується тільки для катіонів.

Якщо для проведення реакції використовують одну або кілька крапель розчинів, котрі досліджують на смужках фільтрувального паперу або годинниковому склі, метод називається краплинним.

Якісний аналіз катіонів

Загальна характеристика катіонів I аналітичної групи

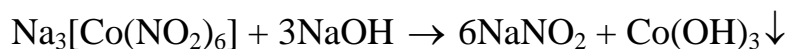
До I аналітичної групи належать катіони K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} та ін. Більшість їх солей добре розчинні у воді, розчини їх безбарвні, групового реагенту катіони I групи не мають. В аналізі цих катіонів як характерні реактиви використовують комплексні солі (натрій гексанітрокобальтат та гідросоли).

Реакції катіонів Калію

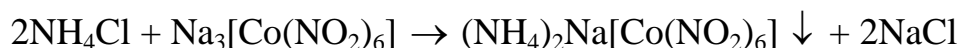
1. Натрій гексанітро(III)кобальтат $Na_3[Co(NO_2)_6]$ з катіонами K^+ утворює жовтий дрібнокристалічний осад подвійної комплексної солі $K_2Na[Co(NO_2)_6]$:



Присутність лугів заважає реакції, бо луги розкладають реактив з утворенням темно-бурого осаду кобальт(III) гідроксиду $Co(OH)_3$:

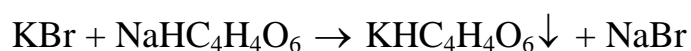


Солі амонію заважають проведенню реакції, тому що теж утворюють такий самий осад:



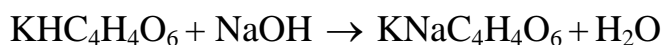
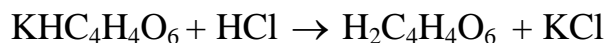
Утворенню подвійної солі $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ заважають і сильні кислоти, тому реакцію виявлення іонів K^+ за допомогою натрій гексанітро(III)кобальтату необхідно проводити за таких умов: а) у слабкокислому середовищі (додати розведений розчин оцтової кислоти); б) у відсутності катіона амонію; в) у досить концентрованих розчинах іонів K^+ .

2. Натрій гідротартрат $NaHC_4H_4O_6$ з розчинами солей Калію утворює білий кристалічний осад калій гідротартрату:



Утворений осад – кисла сіль винної кислоти; сама винна кислота $H_2C_4H_4O_6$ і її середні солі, а також сам калій гідротартрат $KHC_4H_4O_6$ – сполуки

малорозчинні. Якщо подіяти сильною кислотою або лугом, калій гідротартрат розчиняється. Реакції розчинення відбуваються за такими рівняннями:

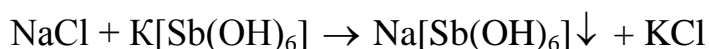


Слід пам'ятати, що калій гідротартрат розчиняється під час нагрівання розчину, реакція утворення відбувається в концентрованих розчинах іонів K^+ . Тому при виявленні іонів Калію за допомогою цього реактиву слід додержуватися таких умов: а) реакцію проводити в слабкокислому середовищі; б) концентрація іонів K^+ має бути достатньо великою; в) реакцію слід проводити при охолодженні у відсутності іонів NH_4^+ .

3. Проба на забарвлення полум'я. Усі леткі солі Калію забарвлюють безбарвне полум'я пальника у блідо-фіолетовий колір.

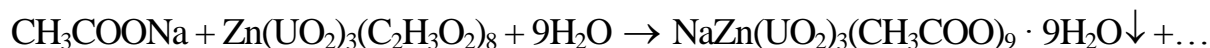
Реакції катіонів Натрію

1. Калій гексагідроксостибат $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ виділяє із розчинів солей Натрію білий кристалічний осад натрій гексагідроксостибату:



Але ця реакція малочутлива і проводячи її слід дотримуватися таких умов: а) концентрація солі Натрію в розчині має бути достатньо високою (розведені розчини випаровують); б) реакцію проводити на холоді; в) не повинно бути солей амонію; г) реакцію проводити в нейтральному або слабколужному середовищі.

2. Мікрокристалоскопічна реакція з Zn-уранілацетатом $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_8$. В нейтральному або лужному середовищі цей реактив утворює із солями Натрію зеленувато-жовтий кристалічний осад – натрій-цинк уранілацетат $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$:



Ця реакція на іони Na^+ значно чутливіша за реакцію з калій гексагідроксостибатом, за її допомогою Na^+ можна виявити в присутності іонів K^+ , NH_4^+ .

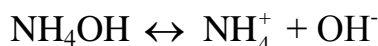
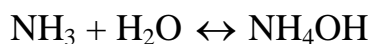
3. Проба на забарвлення полум'я. Леткі солі Натрію забарвлюють полум'я пальника в інтенсивно-жовтий колір. Ця реакція дуже чутлива і специфічна.

Реакції катіонів амонію

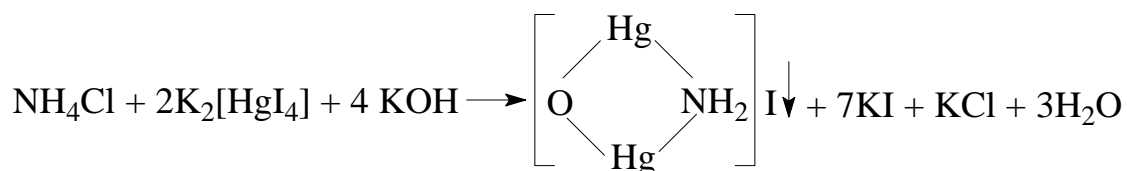
1. Їдкі луги під час нагрівання з розчинами солей амонію виділяють газоподібний амоніак:



Утворення амоніаку можна виявити за запахом і відповідними реакціями. Червоний лакмусовий папірець, змочений водою, синіє в парах амоніаку:



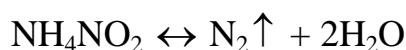
2. Реактив Несслера (суміш комплексної солі $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ з KOH) утворює з катіоном амонію червоно-бурий осад оксодимеркурамоній йодиду:



Реакція дуже чутлива і придатна для виявлення навіть “слідів” іонів NH_4^+ .

3. Термічний розклад солей амонію.

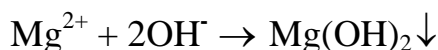
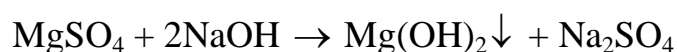
При високих температурах амонієві солі розкладаються і випаровуються:



За допомогою цих реакцій усувають іон амонію, щоб він не заважав виявленню іонів K^+ і Na^+ .

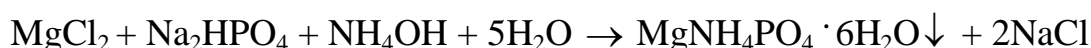
Реакції на іон Магнію

1. Для виявлення іона Mg^{2+} використовують реакції утворення важкорозчинних сполук. Їдкі луги у відсутності солей амонію осаджують Магній у вигляді білого аморфного осаду $\text{Mg}(\text{OH})_2$:



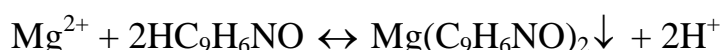
Цю реакцію використовують для відокремлення Магнію від інших катіонів I групи, гідроксиди яких добре розчинні у воді.

2. Натрій гідрофосфат в присутності амоній гідроксиду і хлориду утворює з солями Магнію білий кристалічний осад магній-амоній фосфату:



Реакцію проводять в нейтральному або слабколужному середовищі. Ця реакція дуже важлива для якісного виявлення і кількісного визначення Магнію.

3. О-оксихінолін $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$ в амоніачному середовищі з катіонами Mg^{2+} утворює жовто-зелений кристалічний осад комплексної сполуки магній оксихінолінату $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, який розчиняється в кислотах:



4. Магnezон-I (п-нітробензол-азорезорцин або магnezон-II (п-нітробензол-нафтол)) у лужному середовищі забарвлені в червоний або червоно-фіолетовий колір. У присутності магній гідроксиду утворюється адсорбована сполука синього кольору. Реакцію проводять у відсутності солей амонію.

5. Хромоген чорний. Цей органічний барвник дає з іонами Магнію комплекс винно-червоного кольору.

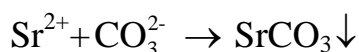
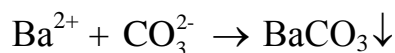
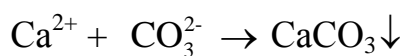
Загальна характеристика катіонів II аналітичної групи

До II аналітичної групи належать іони Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} . Метали, що їх утворюють, розташовані в II групі періодичної системи Д.І. Менделєєва, називаються лужноземельними і характеризуються високою хімічною активністю, яка збільшується від Кальцію до Барію.

Катіони II аналітичної групи водні розчини не забарвлюють. Іони Ca^{2+} , Sr^{2+} і Ba^{2+} (на відміну від катіонів I групи) утворюють малорозчинні у воді карбонати. Тому їх осаджують дією амоній карбонату $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, який і є груповим реагентом. Із солей Кальцію, Стронцію і Барію нерозчинні крім карбонатів, сульфати, фосфати і оксалати. Але осаджувати катіони II групи у вигляді цих солей нема потреби, тому що сульфати їх нерозчинні в сильних кислотах і з великим зусиллям знову переводяться в розчин, а присутність в суміші іонів PO_4^{3-} , і $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ускладнює аналіз. Від катіонів III-V груп катіони Кальцію, Магнію і Барію відрізняються доброю розчинністю сульфідів у воді.

Дія групового реагенту на катіони II аналітичної групи

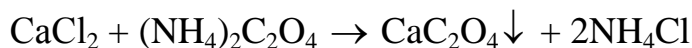
Груповий реагент – амоній карбонат $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ утворює з іонами Ca^{2+} і Ba^{2+} карбонати, які практично не розчиняються у воді:



Але кальцій і барій гідрокарбонати частково розчиняються у воді, щоб змістити рівновагу гідролізу, до розчину додають амоній гідроксид.

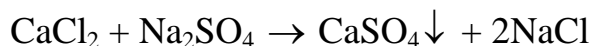
Реакція катіонів Кальцію

1. Амоній оксалат осаджує із підкислених розчинів солей білий дрібнокристалічний кальцій оксалат, який розчиняється в мінеральних кислотах, але не розчиняється в оцтовій кислоті:



Цією реакцією катіон Кальцію виявляють тільки після видалення Барію, Магнію, Стронцію, які також дають осад з амоній оксалатом.

2. Сульфат-іон осаджує Кальцій тільки із достатньо концентрованих розчинів:

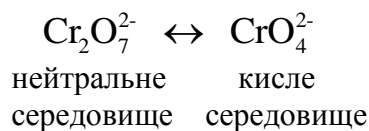


Осад кальцій сульфату розчиняється в амоній сульфаті з утворенням комплексної солі $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$. Розчини солей Кальцію на відміну від Барію не дають каламуті з гіпсовою водою.

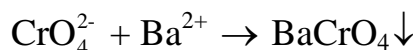
3. Солі Кальцію забарвлюють полум'я у цегляно-червоний колір.

Реакції катіонів Барію

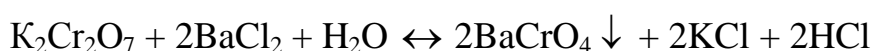
1. Калій біхромат осаджує із розчинів солей Барію жовтий барій хромат. Пояснюється це тим, що в розчинах встановлюється рівновага:



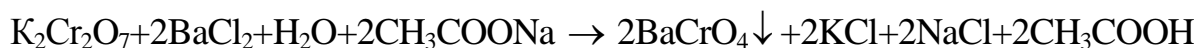
В осад випадає менш розчинна сіль:



Молекулярне рівняння має такий вигляд:

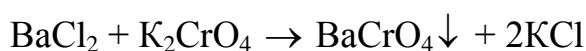


З рівняння видно, що в процесі реакції утворюється сильна кислота, осад BaCrO_4 розчиняється в сильних кислотах, тому реакція не доходить до кінця. Щоб досягти повноти осадження Барію, до розчину, крім $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, додають натрій ацетат, в результаті реакції утворюється слабка кислота CH_3COOH , в якій барій хромат не розчиняється:



Ця реакція є специфічною для виявлення іонів Ba^{2+} .

Калій хромат утворює з катіонами Ba^{2+} жовтий осад барій хромату, який не розчиняється в оцтовій кислоті:

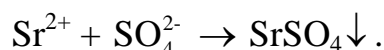
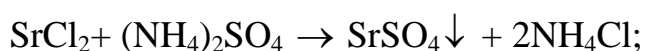


Аналогічний осад калій хромат утворює з іонами Sr^{2+} і Ca^{2+} , але жовті осадки стронцій хромату і кальцій хромату, на відміну від BaCrO_4 , в оцтовій кислоті розчиняються.

2. Солі Барію забарвлюють полум'я у жовто-зелений колір.

Реакції катіонів Стронцію

1. Катіон Стронцію при додаванні розчину амоній сульфату або сульфатної кислоти утворює білий осад стронцій сульфату:



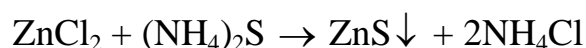
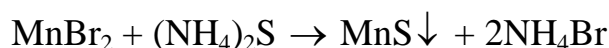
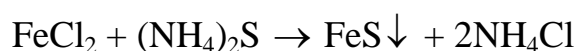
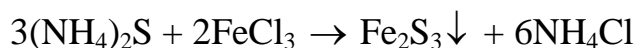
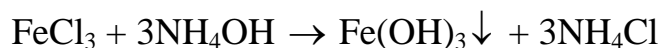
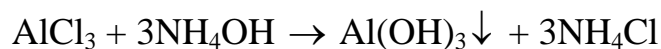
У якості реагенту можна використовувати гіпсову воду. Дану реакцію необхідно проводити при нагріванні з насиченим розчином осаджувача.

2. Солі Стронцію забарвлюють полум'я у малиново-червоний колір.

Загальна характеристика катіонів III аналітичної групи

Із катіонів III групи найбільш важливі: Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} . Вони мають агрохімічне значення. Так, кислі ґрунти з $\text{pH} < 5$ містять Al^{3+} у рухомому стані. У результаті гідролізу солей, які утворені Алюмінієм і сильними кислотами, підвищується концентрація іонів Гідрогену у ґрунтовому розчині. Виявлення і кількісне визначення катіонів III групи тісно пов'язано з аналізом ґрунту, мікродобрив, рослинного і тваринного матеріалу.

Груповим реагентом є амоній сульфід, який осаджує ці катіони у вигляді сульфідів, а алюміній – у вигляді гідроксиду. Al^{3+} і Fe^{3+} осаджують амоній гідроксидом в присутності солей амонію:

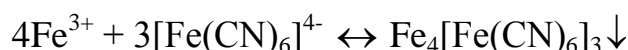


Осади ферум сульфідів – чорного кольору, манган сульфїду – жовтого, цинк сульфїду – білого. Вони розчиняються в розведених сильних кислотах з виділенням гідроген сульфїду. Але при розчиненні ферум(III) сульфїду в хлоридній кислоті Fe^{3+} частково відновлюється до Fe^{2+} і випадає світло-жовтий осад сірки:



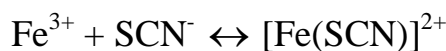
Реакції катіонів ферум(III)

1. Калій гексаціаноферат(II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ осаджує іон Fe^{3+} у вигляді темно-синьої “берлінської блакиті” – ферум гексаціаноферату(III):



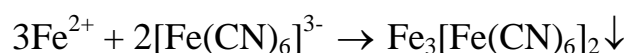
Для запобігання гідролізу реактиву реакцію виконують в кислому середовищі при $\text{pH} < 3$.

2. Амоній (NH_4SCN) або калій (KSCN) роданіди з іонами Fe^{3+} утворюють ряд забарвлених у червоний колір розчинних комплексних сполук: $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$. Реакція досить чутлива:



Реакції катіонів ферум(II)

Калій гексаціаноферат(III) – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, утворює з іонами ферум(II) темно-синій осад “турнбулевої сині” – ферум(II) гексаціано(III)ферату:

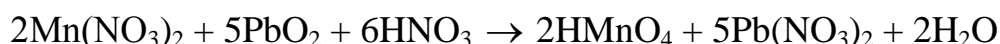


“Турнбулева синь” не розчиняється в кислотах, але розкладається лугами з утворенням ферум(II) гідроксиду; реакцію виконують в нейтральному або слабкокислому середовищі.

Реакції катіонів манган(II)

Окиснення Mn^{2+} до MnO_4^- .

Малиново-фіолетовий колір MnO_4^- , який утворюється при окисненні Mn^{2+} , використовується в ході аналізу для відкриття іона Мангану. Окиснення манган(II) плюмбум(IV) оксидом виконують в присутності нітратної кислоти і при нагріванні:



Перебігу реакції заважає надлишок солі мангану(II), який відновлює аніон MnO_4^- до бурого манган(IV) гідроксиду:

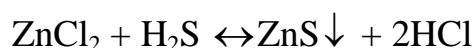


В розчині не повинно бути інших відновників, наприклад Cl^- , які переводять MnO_4^- в Mn^{2+} і характерний розчин знебарвлюється:



Реакції катіонів Цинку

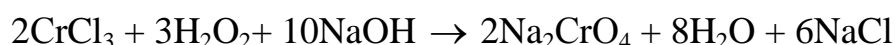
Гідроген сульфід з катіонами Цинку утворює білий осад цинк сульфід:



Цинк сульфід частково розчиняється в хлоридній кислоті, тому гідроген сульфід не може повністю осадити іони Цинку. У цьому випадку до розчину додають натрій ацетат, таким чином замінюють сильну кислоту слабкою, в якій цинк сульфід нерозчинний.

Реакції катіонів хром(III)

Катіон Cr^{3+} окиснюється гідроген пероксидом у лужному середовищі при нагріванні. При цьому забарвлення із зелено-фіолетового переходить у жовте:



Реакції катіонів кобальт(II)

Розчини солей Co^{2+} утворюють з концентрованим розчином амоній роданіду комплексну сполуку $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$:



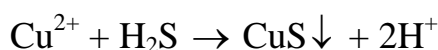
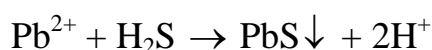
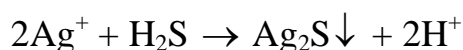
При перемішуванні отриманого розчину із сумішшю діетилового ефіра та амілового спирту роданідний комплекс кобальту переміщується у шар органічного розчинника та забарвлює його в інтенсивно-синій колір.

Реакції катіонів нікол(II)

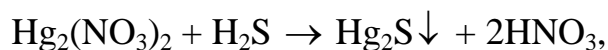
Солі Ni^{2+} у присутності концентрованого розчину амоніаку утворюють з водно-спиртовим розчином диметилгліоксиму рожево-червоний осад нікол(II) диметилгліоксимату.

Загальна характеристика катіонів IV аналітичної групи

До IV аналітичної групи належать іони Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} . Груповим реагентом катіонів IV групи є гідроген сульфід у кислому середовищі:



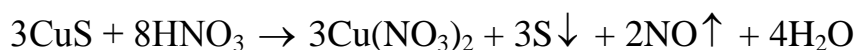
Внаслідок реакцій утворюються сульфідні чорного кольору. При дії гідроген сульфід на іон Hg^{2+} також утворюється осад сульфідів:



який розкладається, утворюючи суміш меркурій сульфідів і вільної ртуті чорного кольору:



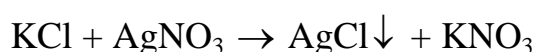
Сульфідні катіонів IV-ї групи не розчиняються в розведених хлоридній і сульфатній кислотах, але нітратна кислота розчиняє їх, окиснюючи сульфідні іони до вільного Сульфуру:



Катіони IV групи осаджують в кислому середовищі, інакше може випасти осад і цинк сульфід.

Реакції катіона Аргентуму

1. Хлоридна кислота і розчинні хлориди утворюють з катіонами Ag^+ білий осад аргентум хлориду:

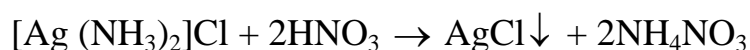


Аргентум хлорид в розведених кислотах (HNO_3 і H_2SO_4) не розчиняється, але легко розчиняється в розчинах амоніаку, амоній карбонату, калій ціаніду, натрій тіосульфату. Під час нагрівання аргентум хлорид розчиняється в концентрованих розчинах хлоридів лужних металів і концентрованої хлоридної кислоти з утворенням комплексних іонів $[\text{AgCl}_3]^{2-}$.

Реакція розчинення аргентум хлориду в амоніаку з утворенням комплексного аміаку відбувається за таким рівнянням:

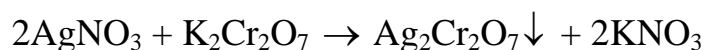
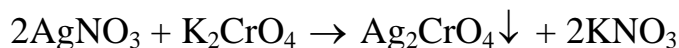


Якщо до утвореного амонійного розчину влити кислоту, то знов випадає осад аргентум хлориду:



Ці властивості сполук Аргентуму використовують для виявлення і видалення іона Ag^+ .

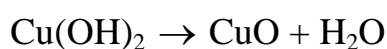
2. Калій хромат K_2CrO_4 і калій біхромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ утворюють з катіоном Аргентума відповідно цеглисто-червоний осад аргентум хромату Ag_2CrO_4 і темно-червоний осад аргентум дихромату $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



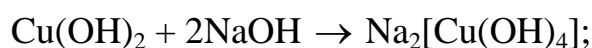
Утворені осади добре розчиняються в нітратній кислоті й амоніаку, погано – в оцтовій кислоті. Реакцію катіона Ag^+ з калій хроматом використовують для виявлення іонів Аргентуму краплинним методом і при цьому дотримують такі умови проведення: а) реакцію проводять при $\text{pH} = 6,5-7,5$; б) не повинно бути катіонів Pb^{2+} , Ba^{2+} та інших, які утворюють осади з калій хроматом.

Реакції катіона Купруму

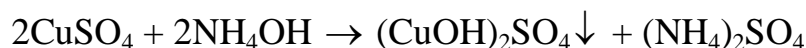
1. NaOH , KOH дають з катіонами купруму(II) аморфний блакитний осад гідроксиду, від якого під час нагрівання відщеплюється вода і він перетворюється на чорний купрум(II) оксид:



В надлишку лугу і при нагріванні осад частково розчиняється з утворенням куприту:



2. Амоній гідроксид утворює з іонами Купруму зеленкуватий осад купрум гідроксосульфату:

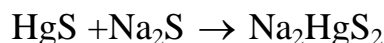


який в надлишку реактиву розчиняється з утворенням аміакату інтенсивно синього кольору:



Загальна характеристика катіонів V аналітичної групи

До катіонів V групи відносять іони Арсену, меркурію(II), а також Стилбій і Стануму. Сульфіді їх, як і сульфіді катіонів IV групи, осаджуються гідроген сульфідом в кислому середовищі, але на відміну від катіонів IV групи розчиняються в натрій сульфіді (груповий реагент) з утворенням сульфосолей. Таким чином груповий реагент відокремлює їх від сульфідів катіонів IV групи, які залишаються в осаді. Груповий реагент Na_2S , який менш гідролізує ніж амоній сульфід і надсилає в розчин більше сульфід-іонів, до того ж в ньому розчиняється і меркурій(II) сульфід:



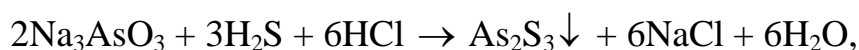
Крім того, арсен, стилбій і станум гідроксиди амфотерні. Рівновага дисоціації їх в лужному середовищі зміщується в бік отримання аніонів, а в кислому – катіонів:



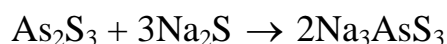
Таким чином, осадження катіонів гідроген сульфідом можливе тільки в кислому середовищі.

Дія групового реагенту на катіони V групи

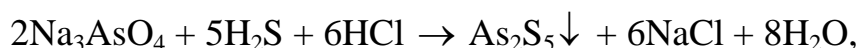
Із розчинів арсенітів у кислому середовищі гідроген сульфід виділяє жовтий осад арсен(III) сульфід:



який розчиняється в натрій сульфіді з утворенням солі тіоарсенатної кислоти:



Із розчинів арсенатів гідроген сульфід осаджує жовтий осад арсен(V) сульфід:



який розчиняється в натрій сульфіді:



Крім того, він розчиняється в лугах, амоній карбонаті і концентрованій нітратній кислоті; в концентрованій хлоридній кислоті арсен сульфіді нерозчинні.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №1

Вивчення якісних реакцій катіонів

Мета роботи: якісні реакції виявлення катіонів з метою їх подальшої ідентифікації із суміші.

Реактиви та обладнання: штатив з пробірками, скляні палички, вагове скло, спиртівка, сірники, паличка з ніхромовою дротинкою; розчини солей Калію, Амонію, Кальцію, Барію, феруму(II), феруму(III), розчини NH_4Cl , NaOH , HNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, BaCl_2 , CH_3COONa , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, калій (або амоній) роданіду, оцтової кислоти, свіжовиготовлений розчин натрій гексанітрито(III)кобальтату, реактив Несслера (суміш $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ і KOH), лакмусовий папірець.

Вивчення реакцій катіонів подати у вигляді таблиці:

Катіон	Реактив	Рівняння реакції	Ефект спостережень

I аналітична група катіонів

Реакція на іон Калію K^+

Для виявлення іонів Калію необхідно використовувати свіжовиготовлений розчин натрій гексанітрито(III)кобальтату, бо під час зберігання реактив розкладається з виділенням іонів Co^{2+} , котрі мають рожеве забарвлення. Рожевий розчин реактиву не годиться для застосування.

До 2-3 краплин розчину солі KCl долейте 3 краплі розчину реактиву і потріть скляною паличкою по стінках пробірки для прискорення осадження.

Реакція на іон амонію NH_4^+

1. До 5-6 краплин розчину солі NH_4Cl долейте кілька краплин розчину NaOH і обережно нагрійте. До отвору пробірки піднесіть вологий червоний лакмусовий папірець. Утворення амоніаку NH_3 можна виявити також за появою характерного запаху.

2. До двох крапель розбавленого розчину солі NH_4Cl на годинниковому склі додайте 2-3 краплини реактиву Несслера (суміш $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ і KOH). Реакція надзвичайно чутлива і показує присутність навіть випадкових домішок NH_4^+ .

II аналітична група катіонів

Реакція катіонів Ca^{2+} і Ba^{2+} з груповим реагентом

Груповий реагент – амоній карбонат $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Осадження катіонів II групи груповим реактивом проводять у присутності NH_4OH і NH_4Cl у гарячому розчині для зменшення гідролізу $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

До 2-3 крапель розчинів солей Кальцію та Барію додайте по дві краплі амоній гідроксиду та хлориду та додайте 3-4 краплі амоній карбонату. Після утворення осадів CaCO_3 та BaCO_3 додайте 4-5 крапель хлоридної кислоти і спостерігайте розчинення цих осадів у оцтовій кислоті:



Специфічна реакція катіону Ca^{2+}

До 2-3 крапель розчину солі Кальцію додайте стільки ж амоній оксалату $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Утворений осад розділіть на дві частини. В одну пробірку додайте нітратну, в іншу – оцтову кислоту. Запишіть, що при цьому відбувається.

Специфічна реакція катіону Ba^{2+}

До 2-3 крапель розчину солі BaCl_2 додайте 2-3 краплі розчину натрій ацетату CH_3COONa та 2-3 краплі розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Забарвлення полум'я леткими солями (сухий спосіб)

Леткі солі деяких металів забарвлюють безкольорове полум'я пальника у характерні кольори:

Натрій – жовтий;

Калій – фіолетовий;

Кальцій – червоний;

Барій – жовто-зелений;

Купрум, Бор – яскраво-зелений;

Плюмбум, Арсен – блакитний;

Стронцій – червоний.

Очищену у розчині HCl ніхромову дротинку вмочіть у розчин солі, яку досліджуєте, або захватіть петелькою небагато сухої солі і внесіть її у безкольорове полум'я пальника.

III аналітична група катіонів

Реакція іона Fe^{2+}

До 5-6 крапель розчину солі ферум(II) долейте 2 краплі розчину калій гексаціаноферату(III) $K_3[Fe(CN)_6]$. Ця реакція чутлива і частіше інших використовується для виявлення іонів Fe^{2+} .

Реакція іона Fe^{3+}

1. До 5-6 крапель розчину солі ферум(III) долейте 2 краплі розчину калій гексаціаноферату(II) $K_4[Fe(CN)_6]$.

2. До 5-6 крапель розчину солі ферум(III) додайте 5-6 крапель розчину калій (або амоній) роданіду. Це одна з найважливіших і найчутливіших реакцій на Fe^{3+} .

Якісний аналіз аніонів

Аналіз аніонів відрізняється від аналізу катіонів. Катіони аналізують і дробним і систематичним методами. Аніони здебільшого виявляють дробним способом, тобто за допомогою окремих реакцій. Аніони розділяють лише тоді, коли виявленню одного заважає інший.

В основу класифікації аніонів покладено різну розчинність солей Барію і Аргентуму у воді (табл. 5).

Таблиця 5

Аналітична класифікація аніонів

Група	Аніони	Груповий реактив	Характеристика групи
I	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , F^- , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , $S_2O_3^{2-}$, BO_2^- , CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-	$BaCl_2$ в нейтральному або слабколужному розчині	Солі Барію нерозчинні у воді
II	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SCN^-	$AgNO_3$ в присутності HNO_3	Солі Аргентуму нерозчинні у воді і розведених нітратній кислоті
III	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , ClO_3^-	Групового реактиву не існує	Солі Барію і Аргентуму розчинні у воді

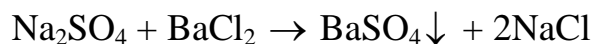
I аналітична група аніонів

Барієві солі аніонів I групи не розчиняються у воді, але, за винятком барій сульфату, добре розчиняються в розведених кислотах. Тому виділити ані-

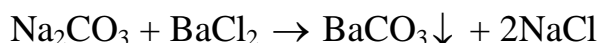
они цієї групи груповим реактивом у вигляді осаду можливо тільки в нейтральному або слабколужному середовищі.

Дія групового реагенту

В результаті реакції сульфат-аніону з груповим реактивом BaCl_2 утворюється білий кристалічний осад BaSO_4 , який не розчиняється у воді і кислотах:



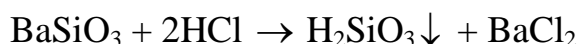
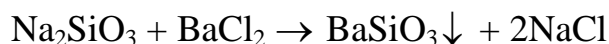
З карбонат- і фосфат-аніонами барій хлорид дає білий осад барій карбонату і натрій гідрофосфату, який легко розчиняється в хлоридній і навіть в оцтовій кислотах:



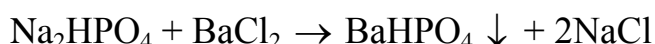
BaCO_3 легко розчиняється у кислотах – хлоридній, нітратній, оцтовій, при цьому виділяється карбон(IV) оксид CO_2 :



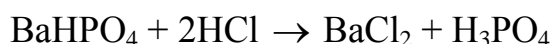
Барій хлорид утворює з іоном SiO_3^{2-} білий осад барій силікату, який розчиняється в сильних кислотах і утворюється драглистий осад силікатних кислот:



Барій хлорид виділяє з розчину натрій гідрофосфату білий осад барій гідрофосфату:



Осад BaHPO_4 розчиняється в сильних кислотах, а також в CH_3COOH :

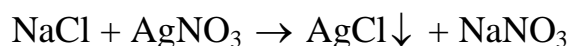


II аналітична група аніонів

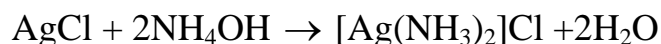
До II групи аніонів належать аніони, що утворюють з іонами Аргентуму солі, які погано розчиняються у воді й нітратній кислоті. Барій хлорид не осаджує аніони другої групи. Груповим реактивом на аніони другої групи є аргентум нітрат в азотнокислому середовищі.

Реакції хлорид-аніона

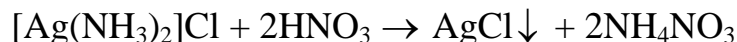
1. Дія групового реактиву: аргентум нітрат AgNO_3 утворює з іоном Cl^- білий осад аргентум хлориду:



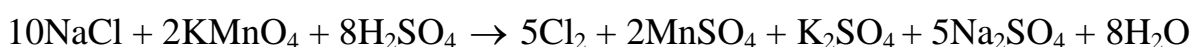
Осад AgCl легко розчиняється у NH₄OH з утворенням комплексної солі:



При підкисленні розчину нітратною кислотою комплексний іон [Ag(NH₃)₂]⁺ руйнується і аргентум хлорид знову випадає в осад:



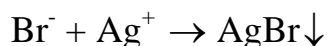
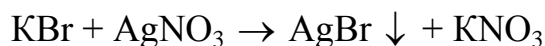
2. Сильні окисники з високим окиснювальним потенціалом окиснюють хлорид-іони у вільний хлор. Манган(IV) оксид MnO₂, плюмбум(IV) оксид PbO₂, калій перманганат окиснюють хлорид-іон у кислому середовищі за таким рівнянням:



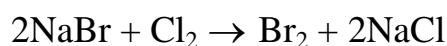
Аніони I⁻, Br⁻ заважають проведенню цієї реакції.

Реакції бромід-аніона

1. Аргентум нітрат AgNO₃ утворює з аніонами Br⁻ – жовтуватий осад аргентум броміду AgBr, який не розчиняється в нітратній кислоті, але розчиняється в амоній гідроксиді NH₄OH, натрій тіосульфаті та калій ціаніді з утворенням комплексних сполук:

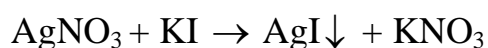


2. Хлорна вода виділяє з підкислених розчинів бромідів вільний бром, який добре екстрагується чотирихлористим карбоном, хлороформом, сульфуркарбоном, забарвлюючи їх у коричневий колір. Реакція відбувається при рН = 5-7. Якщо діє надлишок хлорної води, розчин жовтіє:



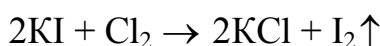
Реакції йодид-аніона

1. Аргентум нітрат утворює з аніонами Йоду блідо-жовтий осад аргентум йодиду, який не розчиняється в нітратній кислоті та амоній гідроксиді (цим він відрізняється від хлоридів і бромідів), а розчиняється в натрій тіосульфаті і калій ціаніді:

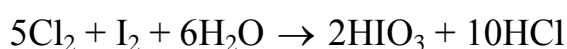




2. Хлорна вода – найбільш важливий реактив на аніони I. Якщо подіяти нею на розчин йодидів у кислому середовищі, відбувається окиснення аніонів I до вільного йоду, який забарвлює крохмаль у синій колір, а органічні розчинники – у фіолетовий:



Якщо взяти надлишок хлорної води, тоді фіолетове забарвлення зникає внаслідок утворення йодатної кислоти:



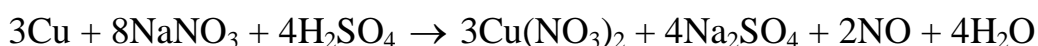
III аналітична група аніонів

До аніонів III аналітичної групи належать: аніони нітрату NO_3^- , нітриту NO_2^- , гіпохлориту ClO^- , хлорату ClO_3^- , перхлорату ClO_4^- , ацетату CH_3COO^- . Характерною особливістю аніонів цієї групи є те, що вони не осаджуються барій хлоридом і аргентум нітратом і не мають групового реактиву. Крім ацетат-іонів, усі аніони III групи – окисники, тому їх можна виявити за допомогою дифеніламіну, який у сильноокислому середовищі утворює з окисниками сполуку синього кольору.

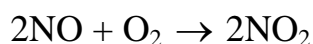
Реакції нітрат-аніона

1. Дифеніламін $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ у сильноокислому середовищі з аніоном утворює сполуку інтенсивно-синього кольору, яка при подальшому окисненні переходить у сполуку білого кольору.

2. Металічна мідь у концентрованій сульфатній кислоті відновлює нітрат-іон до нітроген(II) оксиду:



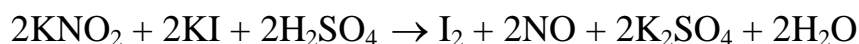
Під впливом кисню повітря нітроген(II) оксид перетворюється на нітроген(IV) оксид:



Реакції нітрит-аніона

Деякі реакції дозволяють відрізнити нітрит-іони від нітрат-іонів.

1. Нітрити в слабкокислому середовищі окиснюють йодид-іони до вільного йоду:



2. Суміш сульфанілової кислоти і α -нафтиламіну (реактив Грісса-Ілосвая) при взаємодії з NO_2^- дає червоне забарвлення.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №2

Вивчення якісних реакцій аніонів

Мета роботи: вивчення якісних реакцій виявлення аніонів з метою їх подальшої ідентифікації із суміші.

Реактиви та обладнання: штатив з пробірками, скляні палички, вагове скло, розчини солей (сульфати, карбонати, фосфати, силікати, хлориди, йодиди, броміди тощо), розчини BaCl_2 , HNO_3 , Na_2HPO_4 , AgNO_3 , NH_4OH , $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$, хлорна вода, бензол.

Вивчення реакцій аніонів подати у вигляді таблиці:

Аніон	Реактив	Рівняння реакції	Ефект спостережень

I аналітична група аніонів

Дія групового реагенту BaCl_2 на іон SO_4^{2-}

До 10 крапель розчину Na_2SO_4 долейте 5-6 крапель розчину BaCl_2 . Перевірте як діють на осад кислоти.

Дія групового реагенту BaCl_2 на іон CO_3^{2-}

До 10 крапель розчину Na_2CO_3 долейте 5-6 крапель розчину BaCl_2 . До отриманого осаду долейте 5-6 крапель HNO_3 і прослідкуйте за розчиненням осаду та виділенням CO_2 .

Дія групового реагенту BaCl_2 на іон PO_4^{3-}

До 10 крапель розчину Na_2HPO_4 долейте 5-6 крапель розчину BaCl_2 . Добавьте розчин кислоти до розчинення осаду.

Дія групового реагенту $BaCl_2$ на іон SiO_3^{2-}

До 10 крапель розчину Na_2SiO_3 долийте 5-6 крапель розчину $BaCl_2$. На добутий осад $BaSiO_3$ подійте кислотою.

II аналітична група аніонів

Дія групового реагенту $AgNO_3$ на іон Cl^-

До 5-6 крапель розчину KCl долийте 5-6 крапель розчину $AgNO_3$. До осаду долийте краплями розчин NH_4OH до повного розчинення. До розчину додайте нітратну кислоту до появи осаду $AgCl$.

Дія групового реагенту $AgNO_3$ на іон Br^-

До 5-6 крапель розчину KBr долийте 3-4 краплини $AgNO_3$, а потім додайте NH_4OH до розчинення осаду.

Дія групового реагенту $AgNO_3$ на іон I^-

До 5-6 крапель розчину KI долийте 3-4 краплини розчину $AgNO_3$. Покажіть, що осад не розчиняється у NH_4OH .

Дія сильних окисників на іони Br^- та I^-

Сильні окисники окиснюють у кислому середовищі іони Br^- та I^- до вільного броду та йоду. До 5-6 крапель розчину KBr (KI) долийте 2-3 краплини кислоти, 2-3 краплини свіжоприготовленої хлорної води та 2-3 краплини бензолу. Струсіть і перемішайте суміш. Бензол, в якому бром і йод розчиняються краще, ніж у воді, забарвлюється у червоно-коричневий (Br_2) або фіолетовий (I_2) кольори.

III аналітична група аніонів

Реакція іона NO_3^-

1. Дія міді та сульфатної кислоти.

До 5-6 краплин розчину $NaNO_3$ долийте 2-4 краплини концентрованої сульфатної кислоти, покладіть шматочок міді і обережно нагрійте. Руде забарвлення NO_2 добре помітне на білому фоні.

2. Дія дифеніламіну $(C_6H_5)_2NH$.

До 3-4 краплин розчину дифеніламіну (на склі) додайте скляною паличкою небагато розчину $NaNO_3$.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №3

Контрольний аналіз, визначення катіонів та аніонів в індивідуальній неорганічній речовині.

Мета роботи: дослідження якісного складу речовини.

Реактиви та обладнання: штатив з пробірками, скляні палички, вагове скло, розчини реактивів для якісного аналізу.

Хід роботи.

При дослідженні хімічного складу даної речовини, необхідно спочатку її розглянути і підготувати відповідним чином до аналізу і тільки після цього приступити до встановлення її хімічного складу. Спочатку проводять попередні випробування, а потім переходять до систематичного аналізу катіонів та аніонів.

Дослід 1. Попередні випробування

I. Зовнішній вигляд речовини.

Зверніть увагу на наступні властивості речовини:

- а) суха речовина, розчин або розчин з осадом взяті для аналізу;
- б) колір речовини. Більшість солей катіонів металів, розташованих в I і II групах періодичної системи, безбарвні. Блакитне забарвлення розчину або твердої речовини свідчить про наявність іонів купрум(II), зелене нікол(II), рожеве – кобальт(II) і т.д.;
- в) структура (кристалічна або аморфна речовина). Рекомендується досліджувати речовину під мікроскопом.

II. Забарвлення полум'я.

Пам'ятайте, що забарвлення полум'я – вельми чутлива реакція, але по одному позитивному ефекту забарвлення полум'я не можна судити про присутність іона який виявляється.

III. Визначення рН розчину.

Кисле середовище вихідного розчину свідчить про наявність кислот, кислих солей або солей, які гідролізують за катіоном, лужне – про наявність гідроксидів або солей, які гідролізують за аніоном.

IV. Дія на аналізовану речовину розведеними розчинами кислот.

Виділення газу без запаху (у разі твердої речовини, що супроводжується шипінням) свідчить про наявність CO_3^{2-} іонів, виділення задушливого газу – іонів SO_3^{2-} .

V. Відношення речовини до розчиняючих агентів: води, оцтової кислоти, хлоридної кислоти.

Визначення розчинності речовин потрібно проводити з малими кількостями досліджуваної речовини. Для визначення кількісного складу речовини по розчинності у воді використовуйте таблицю розчинності.

Нерозчинні у воді, мало розчиняються в оцтовій і хлоридній кислотах, кальцій, стронцій і барій карбонати. Стронцій і барій хромати нерозчинні в оцтовій кислоті, але добре розчинні в хлоридній кислоті. Барій та стронцій сульфати нерозчинні в кислотах. Якщо речовина частково розчинна у воді, то визначте рН водної витяжки.

Дослід 2. Систематичний хід аналізу речовини

Приготуйте розчин досліджуваної речовини у воді, оцтовій або хлоридній кислоті (залежно від того, у чому речовина розчиняється) і розпочинайте аналіз розчину із виявлення катіонів.

Виявлення катіонів.

а) До досліджуваного розчину долейте 3 мл розчину амоній нітрату і 1-2 мл розчину амоній сульфіді. Якщо утворюється осад, то в розчині можуть бути присутні катіони: Zn^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . У цьому випадку в окремих пробах розчину якісними реакціями встановіть наявність того чи іншого катіона (див. Лаб. роботу № 1). Якщо осаду з амоній сульфідом не утворилося, розчин досліджуйте за пунктом «б».

б) До іншої частини досліджуваного розчину долейте 1-2 мл розчину натрій карбонату, якщо утворюється осад, то в розчині присутні катіони: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} . Доведіть присутність цих катіонів якісними реакціями. Якщо при додаванні натрій карбонату осад не утворюється, то в розчині можуть знаходитися лише іони Na^+ або K^+ .

в) Катіони Na^+ і K^+ відкрийте в окремих порціях розчину. У разі, якщо катіони не виявлені, а реакція розчину кисла, то досліджувана речовина являє собою кислоту.

Виявлення аніонів.

Для виявлення аніонів в окремих порціях розчину проведіть реакції на Cl^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} .

На підставі виконаних реакцій зробіть висновок про наявність того чи іншого аніону в розчині. Якщо зазначених вище аніонів не виявлено і реакція середовища лужна, то в розчині присутні OH^- -іони.

Зробіть висновок про склад аналізованої речовини, враховуючи результати попередніх випробувань. Наприклад, якщо знайдені катіони Na^+ і аніони NO_3^- , то аналізована сіль має формулу NaNO_3 .

Приклад. Надана кристалічна речовина зеленого кольору. Потрібно визначити, які елементи входять до складу досліджуваної речовини.

За зовнішнім виглядом можна припустити, що до складу речовини входять іони Ni^{2+} .

Попередні випробування:

а) забарвлення полум'я. Дослідження речовини не дало позитивних результатів, отже, речовина не містить солей, які зафарбовують полум'я в характерні кольори;

б) отримання забарвлених перлів бури. Солі та оксиди деяких металів при сплавленні в петлі платинового дроту з бурою ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) і наступному охолодженні отриманого сплаву утворюють характерно пофарбовані перли.

Систематичний хід аналізу .

в) Виявлення катіонів. До невеликої частини отриманого розчину долейте розчин амоній нітрату і по краплях розчин амоній сульфідом. Випадає чорний осад, отже, в розчині присутній один з катіонів, які осаджуються амоній сульфідом. В окремій порції розчину проведіть реакцію на іони Ni^{2+} (реактив Чугаєва). Випадання червоного осаду підтверджує наявність іонів ніколу(II) в розчині;

г) Виявлення аніонів. Для виявлення аніонів в окремих порціях розчину проведіть реакції на іони Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} . При дії на аналізований розчин розчином барій хлориду випадає кристалічний осад, нерозчинний в мінеральних кислотах, отже, в розчині присутні SO_4^{2-} -іони.

На підставі проведених досліджень зробіть висновок, що аналізована речовина являє собою нікол(II) сульфат (NiSO_4).

Контрольне завдання

Отримайте у викладача досліджувану речовину. Проведіть аналіз речовини і здайте викладачеві звіт за такою формою:

1. Номер аналізованої солі ...
2. Методика аналізу ...
3. Виявлені: катіон ... аніон ...
4. Склад солі (солей) ... _____

Контрольні запитання

1. Сутність якісного аналізу.
2. Що вам відомо про розчини електролітів?
3. “Сухий” та “мокрый” способи виконання аналітичних реакцій.
4. Аналітичні реакції і вимоги до них.
5. Дробний та систематичний аналіз.
6. Які реакції називаються специфічними та селективними?
7. На чому ґрунтується класифікація катіонів і аніонів?
8. Наведіть сульфідну класифікацію катіонів та їх групові реагенти.
9. Назвіть катіони III і IV груп, їх відношення до групового реагенту.
10. Наведіть приклади якісних реакцій на катіони та аніони, пов'язаних з появою запахів.
11. Чому солі Al і Cr (III) утворюють гідроксиди при дії на їх розчини амоній сульфїду?
12. Для яких катіонів характерно утворення осадів з галогенїдами?
13. Які реакції виявлення специфічні для Cr^{3+} і Mn^{2+} іонів?
14. Наведіть якісні реакції на Fe^{2+} і Fe^{3+} іони.
15. Які аніони здатні проявляти властивості окисників?
16. Для яких аніонів характерні відновні властивості?
17. Якими реакціями можна виявити Ba^{2+} і Ca^{2+} при їх одночасному перебуванні в розчині?
18. Як можна визначити CO_3^{2-} та HCO_3^- -іони?
19. Як можна виявити Cl^- , Br^- , I^- -іони?
20. Чи можна виявити NO_3^- в присутності NO_2^- -іонів?
21. Який аніон присутній в суміші сухих солей, коли при дії на суміш концентрованої H_2SO_4 виділяється газ бурого кольору?

КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

Кількісний аналіз – це сукупність хімічних і фізичних методів визначення масової частки елементів, іонів чи хімічних сполук у зразку, який досліджують. За його допомогою знаходять масові відношення між елементами в складній речовині, визначають кількість окремого елемента в сполуках, масу речовин чи домішок у суміші. Результати кількісних визначень виражають у відсотках (%) або у різних одиницях вимірювання концентрації речовини (моль/л, мг/л, мг/100г, мг/100мл тощо).

Методи кількісного аналізу можна поділити на хімічні, фізико-хімічні та фізичні.

Хімічні методи аналізу

До хімічних методів кількісного аналізу належать гравіметричний, титриметричний і газоволюметричний аналіз. Кількісне визначення речовин хімічними методами складається із трьох етапів. Перший етап – вимірювання певної кількості речовини для аналізу, яку називають “аліквота”. Для цього речовину зважують або вимірюють об’єм її розчину. Другий етап – проведення хімічної реакції, в результаті якої компонент, який визначають, перетворюють на сполуку з певними хімічними та фізичними властивостями. Третій етап – вимірювання показника властивості, за величиною якого роблять висновок про вміст певного компонента.

Аналітичні терези

Зважування – невід’ємна операція майже будь-якого аналізу, яку використовують для вимірювання маси проби, для приготування стандартних розчинів. У хімічному аналізі часто використовують невеликі кількості речовини, порядку декількох грамів, кількох міліграмів або навіть менше. Як правило, масу необхідно вимірювати не менше ніж з трьома або чотирма значущими цифрами, тому лабораторні терези повинні бути одночасно і чутливими, і точними. Найчастіше для зважування використовують універсальний інструмент – аналітичні терези.

Більшість аналітичних терезів, які застосовуються в даний час, є електронними (рис. 2). У той же час до цих пір продовжують використовувати механічні одночашкові терези. В основі дії терезів обох типів лежить порівняння ваги одного тіла з вагою іншого (у електронних терезів це здійснюється в ході калібрування), на їх роботу впливають одні й ті ж фактори, наприклад, дрейф нуля або виштовхувальна сила повітря. Насправді ми оперуємо величинами мас, а не ваг. Вага тіла – це сила тяжіння, що діє на нього. Вона різна в різних точках земної кулі. Маса визначається лише кількістю речовини, з якої складається тіло. Вона не залежить від місця розташування об'єкта. В основі дії електронних терезів лежить принцип компенсації під дією електромагнітної сили. Але в процесі їх роботи відбувається порівняння ваги одного тіла з вагою іншого. На початку роботи терези необхідно “обнулити”, тобто відкалібрувати за допомогою тіла відомої ваги. Коли на чашку терезів поміщають будь який предмет, його вагу за допомогою електронних пристроїв порівнюють з відомою масою. Це один з варіантів автоматичного калібрування. Сучасні терези володіють цілим рядом додаткових можливостей, наприклад, дозволяють здійснювати автоматичну компенсацію коливань нульового положення або флуктуацій результатів внаслідок коливань будівлі.



Рис. 2. Загальний вигляд електронних аналітичних терезів

Електронні терези (рис. 2) мають єдину керуючу клавішу, за допомогою якої можна вмикати і вимикати терези, обнуляти табло і автоматично віднімати вагу тари. Оскільки результати зважування є електричним сигналом, їх легко обробляти і зберігати за допомогою персонального комп'ютера. Можна автоматично розраховувати статистичні характеристики процесу зважування.

Електронні аналітичні терези випускаються для різних діапазонів мас і з різною ціною поділки. Макротерези дозволяють зважувати об'єкти масою до 160 г при ціні поділки 0,1 мг, а напівмікротерези – до 30 г при ціні поділки 0,01 мг. Мікротерези дозволяють зважувати з точністю до 1 мкг, а ультрамікротерези – від 0,1 мкг і нижче. На п'єзоелектричних кварцових терезах можна зважувати об'єкти масою до 100 мкг. Вони дозволяють зафіксувати зміни маси близько 1 нг (10^{-9} г).

Незважаючи на те, що механічні терези поступово витісняються електронними, вони до цих пір знаходять широке застосування. Механічні аналітичні терези являють собою по суті важіль першого роду, який використовується для порівняння двох мас. Насправді за допомогою терезів вимірюють не масу, а вагу. Однак значення ваг при заданих умовах зважування пропорційні значенням мас. Тому терміни “маса” і “вага” використовують як синоніми, а операцію вимірювання маси називають “зважуванням”. Гирьки відомої маси називаються різновагами.

Джерела похибок при зважуванні

Деякі джерела похибок при зважуванні – дрейф нульової точки, різноваги, виштовхуюча сила повітря – вже згадувалися. Джерелом найбільш серйозних похибок є зміна температури навколишнього середовища або об'єкта. Вони викликають конвекційні потоки повітря, які обумовлюють зміщення нульової точки. Гарячі або дуже холодні предмети перед зважуванням необхідно привести до температури навколишнього середовища. Гігроскопічні матеріали можуть поглинати вологу, тому слід по можливості уникати зважування в умовах високої вологості або тривалого знаходження зразка на повітрі перед зважуванням і в ході його. Обов'язкове при-

ладдя терезів – аналітичні наважки, які являють собою комплект гирок, розташованих у певній послідовності у футлярі. Щоб не забруднювати, беруть їх тільки пінцетом.

Загальні правила зважування

Як ми бачили, існує кілька типів терезів. Порядок операцій при роботі з ними може бути різним для терезів, виготовлених різними виробниками. Дуже важливо:

- 1) оберігати призми від пошкоджень;
- 2) охороняти всі деталі терезів від пилу і корозії;
- 3) уникати забруднень об'єкта (як самої проби, так і тари) чи інших змін його ваги в ході зважування.

Нижче наведені загальні правила, які ви повинні засвоїти до того, як приступати до роботи з будь-якими аналітичними терезами. **Вивчіть ці правила!**

1. Ніколи не беріть об'єкт, який зважується, пальцями. Переносити об'єкт потрібно, обернувши його смужкою чистого паперу або за допомогою щипців.

2. Зважуйте при кімнатній температурі, щоб уникнути виникнення конвекційних потоків повітря.

3. Ніколи не кладіть хімічні речовини безпосередньо на чашку терезів. Для зважування використовуйте тару (бюкси, стаканчики, годинникові скла) або смужку кальки. Якщо ви все ж розсипали речовину, негайно зметіть її м'яким пензликом.

4. Перед зважуванням завжди закривайте віконця камери терезів. В іншому випадку ви можете отримати неправильні результати, викликані потоками повітря.

5. При роботі з механічними терезами ніколи не кладіть на чашку і не забирайте з неї об'єкт або важки, не переконавшись, що коромисло терезів і чашка арретовані.

Зважування твердих речовин

Тверді речовини зазвичай зважують (неметалеві – висушують) у вагових бюксах. Вони забезпечені стандартними притертими скляними пробками. Гі-

гігроскопічні, поглинаючі вологу з повітря речовини необхідно зважувати в посуді з добре притертою пробкою (кришкою). Послідовне взяття кількох наважок одного і того ж об'єкта (а також гігроскопічних речовин) найзручніше виконувати порізно. У цьому випадку час роботи скорочується, особливо при використанні механічних терезів. Для електронних терезів економія часу не настільки велика. Ідея такого зважування полягає в тому, що спочатку зважують бюкс з усією речовиною, яка в ньому міститься, потім порцію речовини відбирають (наприклад, відсипав), кількісно переносячи її в посудину для розчинення. Бюкс з рештою речовини знову зважують і розраховують масу відібраної речовини за різницею. Потім точно так само відбирають наступну порцію речовини і знову зважують бюкс, і так далі.

Очевидно, що при такому способі роботи на кожну наважку доводиться одне зважування (і ще одне на самому початку). При цьому маса кожної наважки являє собою різницю двох результатів зважування. У ході зважування по різниці необхідно тримати бюкс щільно закритим в тих випадках, коли речовина гігроскопічна або з якихось інших причин не може перед зважуванням довго перебувати в контакті з атмосферним повітрям. Якщо ж небезпека впливу атмосфери відсутня, бюкс закривати не обов'язково.

Для безпосереднього (прямого) зважування як тару використовують блюдечка або човники для зважування, а також годинникові скла і спеціальний папір (кальку). Спочатку зважують порожню тару, а потім тару з наважками. У цьому випадку для кожної наважки необхідні два зважування. Після зважування наважку пересипають у посудину для розчинення, залишки проби зі стінок тари переносять за допомогою пензлика. Пряме зважування можливе тільки в тому випадку, якщо проба не гігроскопічна.

При дуже точних (до десятих часток міліграма) зважуваннях необхідно охороняти тару від забруднення сторонніми речовинами, яке може викликати зміну її маси. Зокрема, не слід брати тару руками, оскільки навіть виділення поту можуть спотворити результат.

Зважування рідин

Для зважування рідин зазвичай використовують метод прямого зважування. Рідину розміщують у попередньо зважений посуд (наприклад, бюкс) і щільно закривають, щоб запобігти можливому випаровуванню рідини під час зважування, потім зважують посудину з рідиною.

Техніка зважування

Перш за все знаходимо стан рівноваги ненавантажених терезів, тобто нульову точку. Якщо трапиться, що нульова точка не співпадає з нулем шкали на 2-3 поділки, то треба урівноважити терези балансирними гайками. Після визначення нульової точки аретирують терези і приступають до зважування.

Важки розміщують праворуч терезів, відкривають другі дверцята і на праву шальку кладуть пінцетом гирку, котра дещо важча за бюкс, наприклад 20 г. Закривають дверцята, і повільно повертають лівою рукою аретирний диск і спостерігають за відхиленням стрілки. Якщо гирка дійсно важча за бюкс, і стрілка відхиляється ліворуч, то аретирують терези, знімають пінцетом гирку з шальки і переносять її в гніздо футляра. Замість неї ставлять на шальку наступну, меншу гирку масою 10 г і т. ін. Потім переходять до десятих і сотих часток граму за допомогою міліграмових важків. Нарешті, коли при додаванні 0,01 г стрілка відхилиться ліворуч від нульової точки, знімають у шальки важок масою 10 мг, закривають праві дверцята шафи і приступають до роботи з рейтером.

Спочатку розміщують рейтер на поділку 5 правої частини шкали, повертають аретирний диск праворуч до кінця і спостерігають за відхиленням стрілки від нульової точки. Коли стрілка більше відхиляється праворуч, то і рейтер переміщують праворуч, у протилежному випадку – переміщують ліворуч. Опускають рейтер на шкалу і прибирають гачок двигунчика. Терези кожного разу аретирують. Користуючись рейтером, домагаються, щоб стрілка відхилялась в обидва боки від нульової точки на однакове число поділок.

Далі рахують масу бюкса за порожніми гніздами у футлярі й за положенням рейтеру на шкалі. Масу бюкса записують в лабораторний журнал.

Точність при зважуванні

У хімічному аналізі існують два типи зважування – орієнтовне і точне. Орієнтовне зважування (з двома або трьома значущими цифрами) зазвичай проводять у тих випадках, коли достатньо знати масу речовини з точністю, що не перевищує кількох відсотків, наприклад, при приготуванні розчинів реагентів, які належить стандартизувати за допомогою стандартних розчинів точно відомої концентрації, або при відборі проб речовин, які необхідно висушити і згодом зважити точно або додати в розчин для створення певного середовища. Таким чином, для всіх речовин, кількості яких не використовуються для розрахунку результату аналізу, досить орієнтовного зважування. Для орієнтовного зважування не потрібні аналітичні терези, цілком достатньо технічних терезів будь якої конструкції.

Точне зважування необхідно при відборі наважки аналізованої проби, зважуванні сухої гравіметричної форми в ході гравіметричного аналізу або висушеного реагенту, який використовують для приготування первинного стандартного розчину. У всіх цих випадках значення маси об'єкта безпосередньо використовується для розрахунку результатів аналізу. Це значення має бути відомо не менше ніж з чотирма значущими цифрами. У цьому випадку зважування здійснюється тільки на аналітичних терезах, як правило, з точністю до 0,1 мг. Лише в рідкісних випадках беруть наважку речовини, маса якої точно відома заздалегідь (наприклад, 0,5000 г). Як правило, беруть приблизну кількість речовини (в даному випадку близько 0,5 г), але зважують його з необхідною точністю (наприклад, 0,5129 г). На аналітичних терезах необхідно проводити лише ті зважування, результати яких будуть використовуватися у кількісних розрахунках.

Лабораторний посуд та обладнання

До лабораторного посуду, який найчастіше використовують в аналітичній хімії, відносяться мірні циліндри (рис. 3), мірні колби (рис. 4), мірні піпетки (рис. 5, 6), ексікатори (рис. 7), бюкси (рис. 8), лійки (рис. 9), тиглі (рис. 10), бюретки (рис. 11), конічні колби (рис. 12) та інші.



Рис. 3. Мірні циліндри



Рис. 4. Мірні колби

Мірна колба (рис. 4) – плоскодонна колба з довгим та вузьким горлом, на яке нанесена кругова мітка. Об'єм розчину до кругової мітки визначає місткість мірної колби. На практиці використовують мірні колби місткістю 50, 100, 250, 500, 1000 мл. Мірні колби використовують для приготування розчинів за наважкою та розведення вихідного розчину.

Піпетка (рис. 5, 6) – скляна трубка з розширенням у середній частині. У верхній частині піпетка має кругову мітку, яка визначає її місткість, її нижня частина витягнута у капіляр (“носик” піпетки).

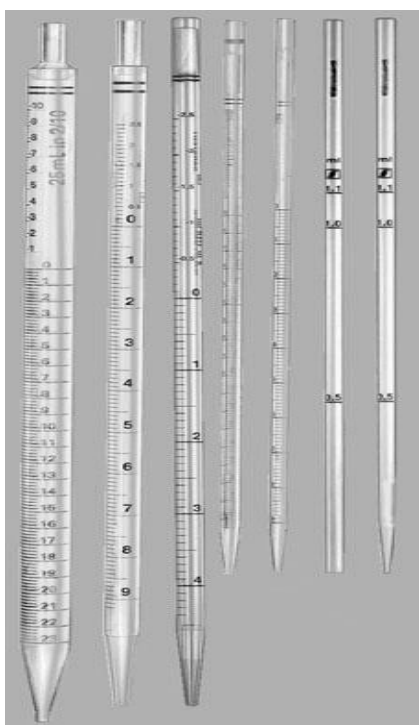


Рис. 5. Піпетки



Рис. 6. Піпетки Мора

Піпетка такої форми призначена для відбору розчинів певного, зазначеного на піпетці, об'єму, який в титриметрії називають “аліквота” розчину. У практиці титриметрії аліквотну частину розчину відбирають піпеткою для титрування. Наповнення піпетки та виливання з неї рідини вимагає певних навиків, які відпрацьовуються на практиці. У лабораторній практиці застосовують також градуйовані піпетки (рис. 5). Це скляні трубки з капіляром, які градуйовані і мають різні значення ціни поділки. У титриметрії градуйовані піпетки використовують для допоміжних операцій.

Ексикатор (рис. 7) – це скляна посудина особливої форми з пришліфованою кришкою. Притерті частини його треба добре змастити вазеліном. Нижню частину ексикатора заповнюють водовід'ємною речовиною, наприклад свіжовиготовленим кальцій хлоридом. Відкривати ексикатор слід так: підтримуючи його лівою рукою, правою зрушують кришку в бік, після чого вона легко знімається.



Рис. 7. Ексикатор



Рис. 8. Бюкси



Рис. 9. Лійка



Рис. 10. Тиглі

Бюретка (рис. 11) – градуйована скляна трубка однакового діаметру по всій довжині. У робочому стані бюретку закріплюють вертикально в лабораторному штативі. У нижній частині бюретки міститься скляний кран або гумова трубка із скляною кулькою, які мають скляний капіляр для витоку рідини. Ці пристрої призначені для регулювання витоку розчину.

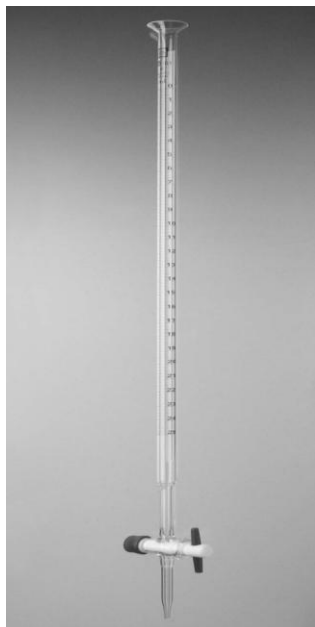


Рис. 11. Бюретка



Рис. 12. Конічна колба

У лабораторному вжитку використовують бюретки місткістю 25, 50 мл з ціною поділки 0,1 мл. Перед початком роботи бюретку заповнюють розчином через лійку до рівня трохи вище позначки шкали “0”. Якщо капілярна трубка містить повітря, його необхідно витиснути, а потім, поступово виливаючи розчин, рівень рідини “опускають” до позначки “0”. Відлік здійснюють за положенням нижньої лінії меніску рідини (рис. 13). Щоб уникнути паралаксу, лінія погляду має бути під прямим кутом до бюретки.



Рис. 13. Зчитування показання об’єму рідини проводять за нижнім меніском

У роботі з мірним посудом необхідно мати на увазі те, що він градується за температури 25 або 20°C, тому в роботі за інших умов вносять температурну поправку до об'єму або ж градують (калібрують) мірний посуд індивідуально.

Гравіметричний (ваговий) аналіз

Найбільш вивченим методом кількісного аналізу є гравіметричний. Він відомий з того часу, як виникла аналітична хімія, і є основним методом визначення відносних атомних мас елементів. За допомогою цього аналізу встановлено хімічний склад більшості речовин, ним користуються, щоб встановити чистоту речовин, концентрацію розчинів тощо. У агрохімічному аналізі за допомогою гравіметричного методу визначають кристалізаційну воду у кристалогідратах, гігроскопічну воду у ґрунтах, добривах, рослинному матеріалі, вміст сухої речовини у плодах та овочах, а також золу, клітковину тощо. Для цього середню пробу подрібненого матеріалу висушують в сушильній шафі до сталої маси при певній температурі. Сушіння завершують, коли досягають значення маси із сталим третім знаком після коми.

Суть гравіметричного аналізу полягає в тому, що складову частину речовини, яку визначають, відокремлюють осадженням у вигляді важкорозчинної сполуки відомого сталого складу, котру потім зважують.

При визначенні того чи іншого іона ваговим методом осад, що утворюється, повинен відповідати таким вимогам:

- бути практично нерозчинним;
- склад осаду після висушування або прожарювання повинен відповідати певній формулі;
- розмір зерна осаду повинен бути більший, ніж пори фільтра, тобто осад повинен добре відокремлюватися від розчину фільтруванням;
- відносна молекулярна маса вагової форми осаду повинна бути по можливості великою, щоб похибка визначення якнайменше впливала на результат аналізу.

Гравіметричний аналіз передбачає такі операції:

- відбір середньої проби та підготування її до аналізу;
- взяття наважки;
- розчинення;
- осадження елемента, який визначають (з пробною на повноту осадження);

- фільтрування осаду;
- зважування;
- обробка результатів аналізу.

Відбір середньої проби

Правила відбору таких проб передбачені державними стандартами, але виконується відбір за єдиним загальним правилом: середню пробу складають із великої кількості дрібних порцій, які беруть в різних місцях матеріалу. Підготовка її полягає у подрібненні, перемішуванні і зменшенні маси (близько 300 г) квартуванням: матеріал розсипають рівним шаром у вигляді квадрату (або круга), ділять на чотири сектори, вміст двох протилежних секторів відкидають, двох інших – поєднують. Квартування проводять кілька разів, з одержаної середньої проби беруть наважку.

Взяття наважки

Наважка – це кількість речовини, необхідної для виконання аналізу. Вибір її величини визначається кількістю осаду, найбільш зручною в роботі.

Практикою встановлено, що оптимальним у роботі є кристалічні осадки масою 0,5 г і об'ємні аморфні осадки масою 0,1-0,3 г. Знаючи ці норми осадків і приблизний вміст елемента, котрий визначають у речовині, обчислюють потрібну величину наважки. Якщо визначення не пов'язані із здобуттям осаду, наприклад, під час вивчення вологості чи зольності матеріалу, беруть наважку 1-2 г чи більше.

Техніка взяття наважки може бути різною. В одних випадках зважують на аналітичних терезах годинникове скло, розміщують на ньому потрібну кількість речовини, знову зважують і за різницею обчислюють величину наважки. Інколи на годинниковому склі (чи у бюксі) кількість речовини, котру аналізують, достатню для взяття кількох наважок і точно зважують. Відсипають порцію речовини, а різниця між зважуваннями дасть величину наважки. Цей метод зручний, коли треба брати кілька наважок підряд, як це часто практикується в агрохімічних лабораторіях.

Далі наважку обережно переносять (пересипають) в чистий стакан, розчиняють у 100-150 мл дистильованої води, коли потрібно – нагрівають на азбестовій сітці чи бані, не дозволяючи розчину кипіти.

Зразки важкорозчинних неорганічних речовин розкладають “мокрим” (дією сильних кислот) або “сухим” (сплавлення з натрій карбонатом, лугами) методами. В агрохімічних та ґрунтових лабораторіях руйнують проби органічних речовин, використовуючи аналогічні способи.

Виходячи з мети дослідження, виконують наступну операцію – *осадження*, під час якої необхідно ретельно і правильно підібрати осаджувач, розрахувати його об’єм і умови проведення експерименту.

Далі форму, яку осадили, шляхом прожарювання повністю перетворюють на вагову форму. Наприклад осад ферум(III) гідроксиду під час прожарювання перетворюється на ферум(III) оксид, який називають ваговою формою і саме його зважують в кінці. Вагова форма не повинна змінювати свою масу на повітрі.

Після виконання проби на повноту осадження за допомогою фільтрування відокремлюють осад від розчину. Проведення декантації – обережного зливання розчину, який відстоявся над осадом – виконують поки вдається зливати рідину. Межа промивання осаду полягає у видаленні домішок з осаду. Після проби на повноту видалення домішок, проводять висушування і прожарювання осаду, щоб видалити вологу і здобути речовину з певним сталим хімічним складом.

Кожна операція аналізу повинна бути виконана відповідно до методики роботи та з вимогами до умов її проведення, що є передумовою одержання достовірних результатів. Виконання кожної операції аналізу вимагає повного розуміння її сутності та деталей техніки експерименту. Слід пам’ятати: хімічний аналіз не сумісний з поспіхом у виконанні роботи!

Розрахунки в гравіметричному аналізі

Результати гравіметричного визначення найчастіше подають в абсолютних одиницях маси або через масову частку досліджуваного компонента. У розрахунках за результатами вимірювань використовують гравіметричний фактор перерахунку (аналітичний множник):

$$F = n \times \frac{M_1}{M_2}$$

де M_1 – відносна молекулярна маса речовини, яка визначається;

M_2 – відносна молекулярна маса речовини у гравіметричній формі;

n – стехіометричний індекс еквівалентності M_1 і M_2 .

Значення гравіметричного фактора для значної кількості сполук табульовані і наведені в довідниках (див. додатки, табл. 1).

Обчислення за результатами гравіметричного аналізу є досить простими і вимагають знання лише молярних мас сполук і стехіометричних співвідношень хімічної взаємодії.

Розглянемо приклад обчислення масової частки Магнію в сплаві з алюмінієм, виходячи з таких даних: наважка сплаву 2,0270 г; склад вагової форми – $Mg_2P_2O_7$; маса вагової форми – 0,2855 г.

Спочатку обчислюємо, скільки Магнію міститься у магній дифосфаті масою 0,2855 г. $M(Mg_2P_2O_7) = 222,6$ г/моль; $2M(Mg) = 48,64$ г/моль.

у 222,6 г $Mg_2P_2O_7$ – міститься 48,64 г Mg

у 0,2855 г $Mg_2P_2O_7$ – m, г

звідки:
$$m(Mg) = \frac{0,2855 \cdot 48,64}{222,6} = 0,0624 \text{ г,}$$

Потім обчислюємо масову частку Магнію у наважці:

$$\omega = \frac{m(Mg)}{m(\text{нав.})} \times 100\% = \frac{0,0624}{2,0270} \times 100\% = 3,08\%$$

Похибки в гравіметричному аналізі

Найбільш поширеними причинами систематичних похибок у гравіметричному визначенні є використання реактивів недостатньої чистоти, втрата речовини в результаті відокремлення від маточного розчину, застосування невідповідного фільтрувального матеріалу, порушення умов реакції осадження, недосконале виконання операції переведення осаджуваної форми речовини в гравіметричну форму.

В цілому гравіметричний метод кількісного аналізу є ефективним для визначення речовин, що є основними компонентами об'єкта аналізу і містяться у великих кількостях. При цьому виявляються такі переваги методу, як відсутність операції градування (калібровки), достатньо висока точність визначення, а також відносно незначні матеріальні витрати та просте обладнання. Проте такий недолік методу, як значна тривалість аналізу, робить його неефективним у виконанні серійних аналітичних визначень.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №4

Аналітичні терези, вправи зі зважуванням.

Гравіметричний аналіз

Мета роботи: практично ознайомитись з роботою аналітичних терезів, відпрацювати техніку зважування, визначити масу гравіметричного посуду, навчитися готувати розчини на прикладі 0,1 М розчину NaOH.

Обладнання та реактиви: технохімічні та аналітичні терези, гравіметричний посуд (бюкс, тигель, стакан), натрій гідроксид кристалічний.

Хід роботи

Перш ніж розпочати виконання роботи, необхідно уважно ознайомитись з правилами роботи та порядком зважування на аналітичних терезах.

Дослід 1. Зважування хімічного посуду

Відпрацювання техніки зважування на аналітичних терезах здійснюється під час зважування предметів або посуду, які використовуються у гравіметрії. Для зважування використовують чистий і сухий посуд, який зберігають в екзикаторі.

Для встановлення орієнтовної ваги посуду (грубе визначення) його спочатку зважують на технохімічних терезах з точністю до 0,02 г. Потім виконують зважування предметів на аналітичних терезах.

Результати зважувань записують у лабораторний журнал, визначають абсолютну і відносну похибку зважування. Результати визначень заносять у таблицю за такою формою:

№	Посуд	Технохімічні терези m (г)	Аналітичні терези m (г)	Похибка зважування

Дослід 2. Приготування 0,1 М розчину NaOH

0,1 М розчин натрій гідроксиду часто використовують як титрант в об'ємному аналізі. Готують його розчиненням точно зваженої наважки речовини у дистильованій воді. Для приготування розчину дотримуйтесь наступної схеми:

1) визначення необхідної концентрації розчину $C(\text{NaOH})$ (0,1 М – у даному випадку) та об'єму розчину $V_{\text{розчину}}$ (спитати у викладача);

2) розрахунок маси речовини m за формулами:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{v(\text{NaOH})}{V_{\text{розчину}}}; \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$$

$$v(\text{NaOH}) = C(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{розчину}}; \text{МОЛЬ}$$

$$m(\text{NaOH}) = v(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH}); \text{Г}$$

Розрахунки запишіть у лабораторний журнал:

Дата:

Мета: приготувати 0,1 М розчин NaOH

$V_{\text{розчину}} = \dots\dots\dots \text{мл} = \dots\dots\dots \text{л}$

$C(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ моль/л}$

$v(\text{NaOH}) = \dots\dots\dots \text{моль}$

$m(\text{NaOH}) = \dots\dots\dots \text{г}$

3) зважування речовини на аналітичних терезах до четвертого знака (0,0000 г);

4) у мірну колбу необхідного об'єму (рис. 4) налити небагато дистильованої води, вставити суху чисту лійку та висипати у лійку зважену речовину. Обмити лійку та стінки шийки колби дистильованою водою, зняти лійку та перемішувати вміст колби до повного розчинення речовини. Після того, як речовина повністю розчиниться, долити дистильованої води до позначки (за нижнім меніском). Закрити колбу пробкою та, тримаючи однією рукою шийку колби і пробку, а іншою – дно колби, перемішати розчин за наступною технікою: перегорнути колбу верх дном, зачекати, поки вся рідина стече у шийку, ретельно струсити колбу та перевернути у вихідне положення,

тобто шийкою вверх. Коли вся рідина стече з шийки колби, повторити процедуру 5-10 разів.

5) підписати колбу з розчином: формула речовини, концентрація, дата приготування, шифр групи та підгрупи.

Дослід 3. Визначення вмісту кристалізаційної води у кристалогідратах

Мета роботи: визначити вміст кристалізаційної води у кристалогідраті $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, встановити хімічну формулу досліджуваного зразка гравіметричним методом.

Обладнання та реактиви: кристалогідрат купрум сульфату (мідний купорос) $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, сушильна шафа, бюкси, ексікатор, аналітичні терези.

Хід роботи

Чистий бюкс пронумеруйте, поставте у сушильну шафу з температурою 120-125°C. Через 30 хвилин зважте його на аналітичних терезах (після охолодження), потім ще висушуйте кілька разів і зважуйте до сталої маси.

Далі розмістіть у бюксі 1-3 г кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, закрийте кришкою і зважте. Після цього почніть висушувати при температурі 120-125°C протягом 1,5-2 годин з відкритою кришкою. Висушування повторіть до сталої маси.

Результати зважувань запишіть у журнал і виконайте розрахунки.

Приклад запису у журналі

Зважування до висушування

Маса бюкса після 1-го зважування

Маса бюкса після 2-го зважування

...

Стала маса бюкса

Маса бюкса з кристалогідратом $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Маса кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Зважування після висушування

Маса бюкса з CuSO_4 після 1-го зважування

Маса бюкса з CuSO_4 після 2-го зважування

Маса бюкса з CuSO_4 після 3-го зважування

...

Стала маса бюкса з CuSO_4

Після розрахунку маси висушеного купрум сульфату $m(\text{CuSO}_4)$, обчисліть кількість речовини $\nu(\text{CuSO}_4)$ за формулою:

$$\nu(\text{CuSO}_4) = \frac{m(\text{CuSO}_4)}{M(\text{CuSO}_4)}$$

Далі обчисліть масу кристалізаційної води у наважці $m(\text{H}_2\text{O})$ і кількість моль води $\nu(\text{H}_2\text{O})$:

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})}$$

$$\nu(\text{CuSO}_4) : \nu(\text{H}_2\text{O}) - ?$$

За допомогою розрахунків складіть молекулярну формулу кристалогідрату, порівняйте з відомою і зробіть висновки.

Далі визначте масову частку води у наважці за формулою:

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{m(\text{CuSO}_4 \cdot \nu\text{H}_2\text{O})} \cdot 100\%$$

Дослід 4. Визначення вологості зерна гравіметричним методом

Мета роботи: визначити вологість зерна гравіметричним методом.

Обладнання та реактиви: зерно, лабораторний млин, аналітичні терези, сушильна шафа, бюкси, ексікатор, аналітичні терези.

Основний метод визначення вологості зерна – висушування наважки в електричній сушильній шафі при температурі 130°C протягом 40 хвилин.

30 г матеріалу, який відібрали для дослідження, подрібнюють у лабораторному млині. У бюксі, який довели до сталої маси, зважують на аналітичних терезах 5 г подрібненого матеріалу. Розміщують бюкс з наважкою за допомогою тигельних щипців у сушильній шафі, при цьому не закривають бюкс кришкою, а зверху бюкса кладуть її на ребро. Необхідно стежити, щоб температура в шафі весь час підтримувалась близько 130°C .

Після 40 хвилин бюкс з наважкою виймають із шафи, закривають кришкою, переносять в ексікатор і залишають там до повного охолодження на 15-20 хвилин. Після охолодження бюкс зважують. Повторюють висушування ще 1-2 рази (по 20 хвилин), тобто доводять бюкс з зерном до сталої маси. Вису-

шування завершують, коли результати двох останніх зважувань будуть відрізнятися між собою не більш, ніж на 0,0002 г.

Для охолодження бюксів або тиглів, зберігання гігроскопічних речовин, повільного висушування деяких матеріалів використовують ексікатор.

За даними лабораторних досліджень заповнюють таблицю.

з/п	Стала маса бюксу, m	Маса бюкса з наважкою, m ₁ до прожарювання	Наважка матеріалу, m ₁ -m	Маса бюкса з наважкою після прожарювання, m ₂	Маса води в досліджуваному матеріалі, m ₁ -m ₂

Відносну вологість зерна X (%) розраховують за формулою:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} \cdot 100\%$$

де m – стала маса бюксу; г;

m₁ – маса бюксу з наважкою до висушування, г;

m₂ – маса бюксу з наважкою після висушування, г.

Контрольні запитання

1. Які задачі кількісного аналізу?
2. Назвіть найважливіші хімічні методи кількісного аналізу.
3. В чому сутність гравіметричного аналізу?
4. Які операції виконують у гравіметричному аналізі?
5. Поняття про середню пробу і наважку.
6. Лабораторний посуд та обладнання у гравіметрії.
7. Правила користування аналітичними терезами.
8. Розрахунки у гравіметричному аналізі.
9. Наважка сухого вапняку 1,5120 г після прожарювання до постійної маси дорівнює 0,8470 г. Визначте масову частку CaO і CO₂ у зразку. Відповідь: 43,98% CO₂; 56,04% CaO.

10. Для аналізу зразку торфу взято наважку 1,6340 г, з якої після прожарювання до постійної маси утворилося 0,4102 г золи. Визначте зольність зразку. Відповідь: 25,10%.

11. Для визначення вмісту кристалізаційної води у зразку барій хлориду одержані дані: маса бюкса - 25,697 г; маса бюкса с наважкою - 27,2594 г; те саме після висушування - 27,0269 г. Визначте масову частку кристалізаційної води у зразку. Відповідь: 14,80%.

12. З наважки фосфору добуто осад $Mg_2P_2O_7$ 0,1829 г. Якій масі: а) P; б) P_2O_5 ; в) $Ca_3(PO_4)_2$ він відповідає? Відповідь: а) 0,0509 г; б) 0,1166 г; в) 0,2549 г.

13. З наважки суперфосфату 1,4010 г добуто прожарений осад CaO 0,1932 г. Якому відсотковому вмісту : а) Ca та б) $Ca_3(PO_4)_2$ відповідає цей осад? Відповідь: а) 9,86%; б) 25,43%.

14. Під час аналізу вапняку на вміст в ньому $CaCO_3$ отримані наступні дані: маса порожнього тиглю - 5,9140 г, маса годинникового скла з наважкою - 9,3310г, маса скла без наважки - 8,6436 г, маса тиглю з прожареним осадом CaO - 6,1192 г. Визначте вміст $CaCO_3$ у зразку. Відповідь: 53,30%.

15. З наважки кальцій карбонату 1,7847 г добуто прожарений осад CaO 0,5603 г. Визначте вміст $CaCO_3$ у зразку. Відповідь: 56,03%.

16. Наважка висушеного кам'яного вугілля 2,0500 г після прожарювання стала 1,2348 г. Визначте масову частку летких сполук у зразку. Відповідь: 39,77%.

17. З наважки магнезиту утворився осад $Mg_2P_2O_7$ 0,2164 г. Скільки грамів магнію містилось у наважці? Відповідь: 0,0473 г.

18. Після обробки наважки зразку подвійного суперфосфату 0,5238 г та осадження магнезійною сумішшю осад промили та прожарили. Маса його стала 0,3840 г. Визначити масову частку Фосфору у зразку. Відповідь: 20,40%.

ТИТРИМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ

Титриметричний аналіз (*титриметрія*) – метод кількісного аналізу, за яким кількість речовини встановлюють шляхом точного вимірювання об'єму розчину реагенту (*титранту*), який вступив у хімічну взаємодію з речовиною, що визначається. Концентрація розчину титранту повинна бути точно відома, як правило, через молярну концентрацію еквівалентів речовини або титр. Операція, під час якої розчин титранту доливають до розчину речовини, що визначається (аналіт), називається *титруванням*. Об'єм розчину титранту точно вимірюється за допомогою бюретки. Момент хімічної реакції, у якій кількості взаємодіючих речовин хімічно еквівалентні, називається *точкою еквівалентності* (т.е.). Для встановлення точки еквівалентності у досліджуваній розчин додають *індикатор* – речовину, яка змінює свої фізико-хімічні властивості залежно від умов реакційного середовища. Титрування з індикатором приваблює простотою методики і не потребує складного обладнання. Застосовують також “інструментальні” методи індикації точки еквівалентності, які ґрунтуються на встановленій функціональній залежності вимірюваної властивості від об'єму титранту.

У точці еквівалентності виконується співвідношення:

$$C_n(A) \cdot V(A) = C_n(B) \cdot V(B),$$

де А і В речовини, які під час титрування хімічно взаємодіють.

У титриметрії вміст речовини у розчині позначають через – *нормальну концентрацію* (C_n , н) і *титр* (Т, г/мл).

Наведене згідно закону еквівалентів математичне співвідношення дає можливість розрахувати концентрацію та масу речовини, яка визначається.

Титранти можна отримати різними способами. Титровані розчини, отримані із точної наважки стандартної речовини, називають *стандартними*. Розчини, титр яких знаходять не за точною наважкою, а встановлюють за стандартним розчином, називають *стандартизованими розчинами*.

Приготування стандартних розчинів – відповідальна операція об'ємного аналізу. Найбільш простий і точний спосіб приготування розчинів відомої

концентрації – безпосереднє зважування потрібної кількості препарату і розчинення взятої наважки у певному об'ємі розчинника.

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

Вимоги до стандартних речовин:

- речовини повинні мати склад, який точно відповідає би їх хімічній формулі;
- стандартні речовини повинні бути хімічно чистими;
- розчини стандартних речовин мають бути стійкими;
- вихідні речовини повинні мати велику еквівалентну масу.

Наприклад, стандартними речовинами для встановлення титру розчинів кислот є натрій тетраборат $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ і натрій карбонат Na_2CO_3 . Титри (або нормальності) розчинів лугів встановлюють за оксалатною кислотою $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ або янтарною $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$.

Більшість речовин, які застосовують в об'ємному аналізі, не є вихідними. Тому під час приготування робочих розчинів доводиться використовувати і інші методи встановлення їх концентрації.

Стандарт-титри, або *фіксанали*, – це точна наважка сухої вихідної речовини (або точний об'єм розчину речовини відомої концентрації), вміщена в запаяну скляну ампулу, яку розбивають, кількісно переносять речовину у мірну колбу місткістю 1 л і доводять дистильованою водою до позначки.

Практично неможливо підібрати індикатор, який показав би кінець титрування у точці еквівалентності. Тому момент титрування, коли індикатор змінює своє забарвлення, називається кінцевою *точкою титрування*. Кінцева точка титрування завжди відрізняється від точки еквівалентності: чим більше ці точки різняться між собою, тим більша похибка титрування. Потрібно підбирати такий індикатор і такі умови титрування, щоб кінцева точка титрування була близькою до точки еквівалентності.

Перевага титриметрії перед гравіметриєю – у швидкості визначень. Точність її близька до точності гравіметричного аналізу. Проте хімічні реакції в об'ємному аналізі мають відповідати певним вимогам:

1. Реакції повинні відбуватися стехіометрично, тобто за хімічними рівняннями;
2. Робочий розчин реактиву повинен реагувати лише з визначуваною речовиною, тобто не повинно відбуватися побічних реакцій;
3. Реакції між робочим розчином і розчином визначуваної речовини мають відбуватися швидко.

В агрохімічній практиці титриметричний аналіз використовують більш широко, ніж гравіметричний. Титриметричні методи застосовують під час визначення Нітрогену в амоніачних або амоніачно-нітратних добривах, загальної твердості природних вод, слабких органічних кислот у рослинному матеріалі, кальцій карбонату у вапняних добривах, домішок Магнію в калійних добривах. Титриметрія використовується також під час аналізу гербіцидних препаратів і отрутохімікатів. У плодах і овочах визначають загальну кислотність, вміст летких кислот сульфїтної і бензойної. Титриметричними методами користуються при вивченні обмінної кислотності і ємкості поглинання ґрунтів, вмісту в них рухливих іонів Натрію, Хлору, Магнію тощо.

Основні методи титриметричного аналізу

Залежно від типу хімічної реакції, яка покладена в основу визначення, у титриметрії виділяють такі методи:

- 1) метод кислотно-основного титрування (нейтралізації);
- 2) метод осадження;
- 3) метод окисно-відновного титрування (редоксиметрія);
- 4) метод з використанням реакцій комплексоутворення (комплексометрія).

Відповідно до типу реакцій, на яких ґрунтується титриметричне визначення, методики титриметричного аналізу мають певні відмінності. Для кожної методики характерними є вибір титранта, індикатора, умов перебігу хімічної реакції.

Розрахунки в титриметричному аналізі

У титриметричному аналізі результати визначень обчислюють за об'ємом і концентрацією витраченого на титрування робочого розчину. Кон-

центрацію розчинів можна виражати в різних одиницях, але розрахунки результатів найбільш прості, коли користуються нормальними розчинами.

Нормальна концентрація (Сн) розчину визначається кількістю еквівалентних мас розчиненої речовини у розчині об'ємом 1л. *Еквівалентною масою (Е)* називається маса речовини у грамах, що рівноцінна одному молу атомів Гідрогену чи іншого одновалентного елемента в цій реакції. Еквівалентна маса не є сталою величиною, вона залежить від хімічної реакції, у якій бере участь речовина.

Усі розрахунки в титриметрії засновані на тому, що речовини реагують між собою в еквівалентних кількостях. На титрування до точки еквівалентності завжди витрачається однакоє число еквівалентних мас кислоти і основи, при однаковій нормальності розчинів в реакції приймають участь їх однакові об'єми. Але якщо концентрації різні, тоді витрачені на титрування об'єми (V) розчинів обернено пропорційні їх нормальним концентраціям (Сн).

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{H_2}}{C_{H_1}}$$

$$C_{H_1} \cdot V_1 = C_{H_2} \cdot V_2$$

Для визначення маси речовини необхідно добуток $C_n \cdot V$ помножити на відповідні еквівалентні маси (Е):

$$m = \frac{C_n \cdot V \cdot E}{1000}$$

В титриметрії використовують поняття титр (Т) – кількість грам розчиненої речовини в 1 мл розчину:

$$T = \frac{M}{V} \quad \text{або} \quad T = \frac{C_n \cdot E}{1000}$$

Масу розчиненої речовини в 1 л розчину можна визначити за відомою нормальністю і еквівалентною масою:

$$m = C_n \cdot E$$

Операції титриметричного аналізу

Виконання титриметричного аналізу передбачає застосування спеціального мірного посуду, який має певні функції і особливості в роботі. У титриметрії використовують мірні колби (рис. 4), піпетки (рис. 5, 6), бюретки (рис. 11). Для ти-

триметричного аналізу збирають прилад згідно рис. 14. Існують автоматичні прилади для титрування (рис. 15), які в процесі титрування заповнюються автоматично (не потрібно доливати розчини титранта), мають цифровий дисплей. При їх використанні зменшується втрата реактивів, чітка і точна індикація об'єму при титруванні сприяє зниженню похибки.

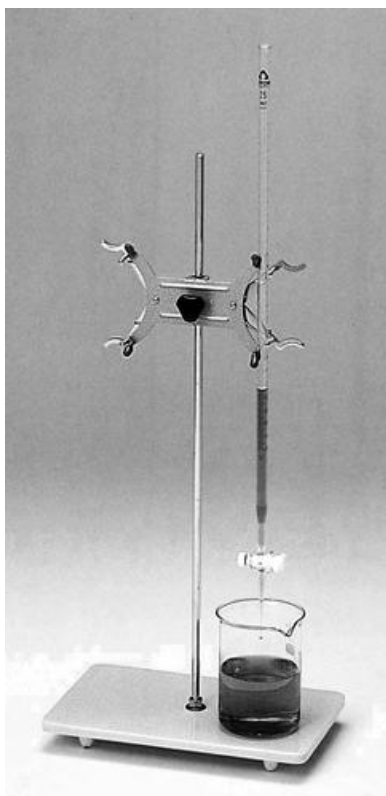


Рис. 14. Прилад для титрування

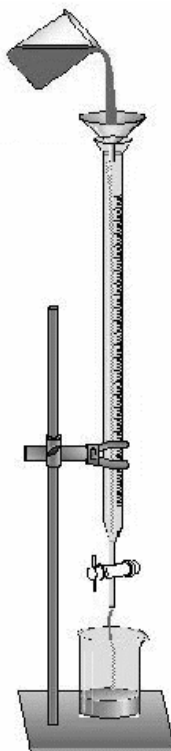


Рис. 15. Автоматичний прилад для титрування

Наповнення бюретки робочим розчином. Бюретку обполіскують дистильованою водою, потім робочим розчином. Для цього наливають в бюретку через лійку на $1/3$ висоти розчин і зливають його через носик бюретки, відкриваючи гумовий затвір натискуванням великим і вказівним пальцем на гумову трубу збоку від шарика затвору. Після цього наливають робочий розчин де-що вище рівня нульової поділки. Бульбашки повітря із носика бюретки витискають, повертаючи обережно носик догори і відкриваючи отвір.

Встановлюють рівень розчину на нульовій поділці після того, як носик заповнили розчином і прибравли лійку, натискаючи на кульку, краплинами випускають розчин із бюретки, доки нижня частина меніска розчину стане на

рівні нульової поділки (рис. 13). Роблять завжди так, щоб око було на одному рівні з меніском.

Для виконання кожного титрування бюретку наповнюють до нульової поділки. Відрахування показників бюретки проводять з точністю до 0,2 або 0,5 найменшої поділки.

Відмірювання розчину піпеткою. Кінець піпетки (рис. 5, б) занурюють у розчин майже до дна. Спочатку піпетку обполіскують, набираючи розчин до половини і зливають його в спеціальну зливну склянку. Потім цією піпеткою набирають розчин трохи вище риски. Надлишок розчину обережно повертають у пляшку і слідкують, щоб меніск встановився точно проти риски. Надлишкову краплю з носика піпетки знімають, торкнувши ним склянку. Підносять піпетку до конічної колби, в яку потрібно перенести вимірний об'єм розчину. Відкривають верхній кінець піпетки і дають розчину витікати. Залишок розчину не видувають і не зтрушують, а торкаються носиком піпетки горличка колби всередині. Розчин при цьому витікає із нього і стікає по стінкам колби.

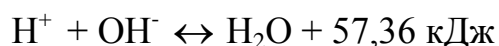
Проведення титрування. Конічну колбу (рис. 12) з розчином, приготовленим для титрування, ставлять на листок білого паперу під носиком бюретки. Кінчик носика повинен знаходитись на рівні горличка колби. Натискаючи великим і вказівним пальцями лівої руки на затвор бюретки чи скляну кульку гумової трубки, вливають розчин в конічну колбу невеликими порціями. Це потребує невеликого зусилля. Проводячи титрування, не слід натискати трубку нижче кульки, тому що після цього в носик потрапить повітря.

Додаючи розчин у колбу невеликими порціями, правою рукою обережно струшують колбу для швидкого перемішування розчину. Поблизу точки еквівалентності розчин у колбі в місці падіння краплі робочого розчину на деякий час набуває кольору, характерного для точки еквівалентності. Це може бути ознакою суміші в колбі. Після стійкої зміни кольору титрування припиняють і записують показники бюретки. Перше титрування дає можливість для орієнтовного встановлення об'єму і в розрахунках не використовується.

Потім проводять титрування ще не менш двох разів. При цьому кожен раз спочатку відміряють із бюретки об'єм розчину лише трохи менше результату першого титрування. Після цього точно дотитровують розчин по краплям.

Метод кислотно-основного титрування (метод нейтралізації)

В основу методу кислотно-основного титрування покладено взаємодію катіонів Гідрогену і гідроксил-аніонів з отриманням молекул води, які практично не дисоціюють:



Користуючись титрованими розчинами лугів визначають кількість або концентрацію кислот (*алкаліметрія*), а за допомогою титрованих розчинів кислот знаходять концентрацію лугів (*ацидометрія*), цей метод використовується і для визначення гідролітично кислих та лужних солей.

Реакція нейтралізації не супроводжується зовнішнім ефектом і точку еквівалентності визначають за допомогою індикаторів.

Індикатори кислотно-основного титрування

Як відомо, додавання до будь-якого розчину кислоти або лугу змінює концентрацію іонів H^+ у ньому і величину рН. Зміна кольору індикаторів також пов'язана з величинами рН. Але кожен індикатор змінює забарвлення тільки в певному інтервалі значень рН. Якщо до кислоти додати фенолфталеїн і поступово нейтралізувати лугом, то концентрація іонів H^+ зменшиться, а рН розчину почне зростати. Але індикатор залишиться безбарвним навіть тоді, коли уся кислота буде нейтралізована і рН стане більше 7. Малинове забарвлення фенолфталеїну з'явиться лише при рН = 8 і під час подальшого додавання лугу буде підсилюватися до рН = 10. Потім забарвлення індикатору припинить змінюватися, таким чином, інтенсивність забарвлення фенолфталеїну змінюється в інтервалі рН від 8 до 10.

Той інтервал значень рН, в межах якого індикатор змінює своє забарвлення, називають інтервалом переходу (табл. 6).

Інтервал переходу індикаторів

Індикатор	Область рН	рТ	Зміна кольору в області переходу
Метилловий оранжевий	3,1-4,4	4,0	жовтий → рожевий
Метилловий червоний	4,4-6,2	5,5	жовтий → рожевий
Лакмус	5,0-8,0	7,0	синій → червоний
Фенолфталеїн	8,0-10	9,0	малиновий → безбарвний

Титрант додають до розчину, що аналізується, до чіткої зміни кольору індикатора, при якій завершується титрування і якій відповідає певне значення рН усередині інтервалу перебігу. Величину рН, до якої титрують розчин з кожним індикатором, називають його показником титрування (рТ).

Криві титрування. Вибір індикатору

Збіг точки еквівалентності і нейтральності спостерігається при титруванні не завжди, частіш утворюються солі, які підлягають гідролізу і розчини мають кислу або лужну реакцію. Тому титрування слід припиняти не при рН = 7, а при іншому значенні рН, яке відповідає реакції гідролізу солі, що утворилася. Для типових випадків титрування наводимо правила вибору індикаторів.

Типи кислотно-основного титрування

1. Титрування сильної кислоти сильною основою (або навпаки).

На рис. 16 показана закономірність зміни величин рН при титруванні 0,1 н розчину НСІ розчином NaOH. На вісі абсцис позначено об'єм лугу або кислоти в різні моменти титрування, а на вісі ординат – значення рН розчину. Такий графік називають *кривою титрування*.

Крива титрування 0,1 н розчину НСІ 0,01 н розчином NaOH показує, що наприкінці титрування сильної кислоти сильною основою виникає різкий стрибок у зміні рН розчину. Якщо за час нейтралізації 99,9% кислоти рН зростає від 1 до 4, то при переході від 0,1% надлишку хлоридної кислоти до 0,1% надлишку NaOH рН розчину різко збільшується з 4 до 10.

Додавання однієї краплі лугу наприкінці титрування знижує концентрацію іонів H^+ з 10^{-4} до 10^{-10} моль/л.

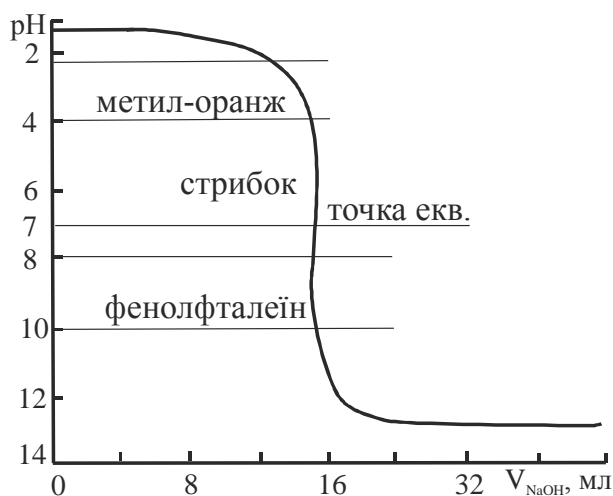


Рис. 16. Титрування сильної кислоти сильною основою (або навпаки)

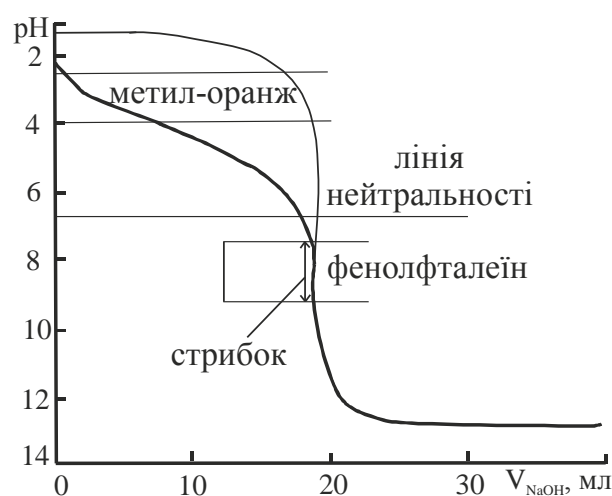


Рис. 17. Титрування слабкої кислоти сильною основою (або навпаки)

А різка зміна рН розчину від надлишкової краплі лугу викликає і різку зміну кольору індикатора. У випадку титрування сильної кислоти сильною основою (або навпаки) точка еквівалентності співпадає з точкою нейтральності ($pH = 7$).

У кожному випадку використовують індикатори, у яких показники титрування (pT) знаходяться в межах стрибка рН на кривій. Тому для титрування сильної кислоти сильною основою підходить лакмус ($pT = 7$), показник титрування якого співпадає з точкою еквівалентності. Інші індикатори, такі як фенолфталеїн, метиловий оранжевий і метиловий червоний, дають незначну похибку ($\approx 0,1\%$), тобто їх теж можна використовувати у даному випадку.

2. Титрування слабкої кислоти сильною основою (або навпаки).

Цей випадок можна розглянути на прикладі титрування 0,1 н розчину оцтової кислоти 0,1 н розчином NaOH. На рис.17 наведена крива титрування, інтервал стрибка якої лежить в межах від 7,8 до 10. Точка еквівалентності у цьому випадку знаходиться в лужній області при $pH = 8,9$. Таким чином, для титрування слабкої кислоти сильною основою підходить лише індикатор фенолфталеїн ($pT = 9$).

Цей випадок титрування найбільш часто використовується в агрохімії, тому що витяжки із ґрунту, рослинного та тваринного матеріалу містять слабкі органічні кислоти.

3. Титрування слабкої основи сильною кислотою (або навпаки).

При взаємодії сильної кислоти і слабкої основи (рис. 18) в точці еквівалентності утворюється сіль сильної кислоти і слабкої основи, яка у водному розчині гідролізує, тобто точка еквівалентності знаходиться в кислій області при $\text{pH} < 7$. Інтервал стрибка знаходиться в межах від $\text{pH} = 4$ до $\text{pH} = 6,2$, а точка еквівалентності відповідає $\text{pH} = 5,1$.

Для цього випадку використовують індикатори метиловий оранжевий ($\text{pT} = 4$) і метиловий червоний ($\text{pT} = 5,5$).

4. Титрування слабкої кислоти слабкою основою (або навпаки).

Під час взаємодії слабкої кислоти зі слабкою основою в точці еквівалентності утворюється сіль, яка у водних розчинах гідролізує:

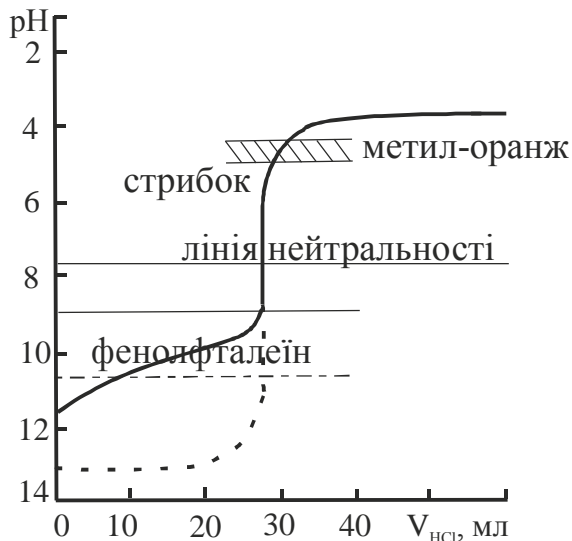
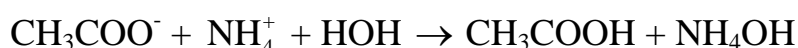
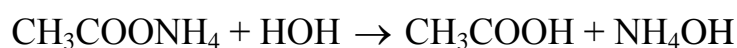


Рис. 18. Титрування слабкої основи сильною кислотою (або навпаки)

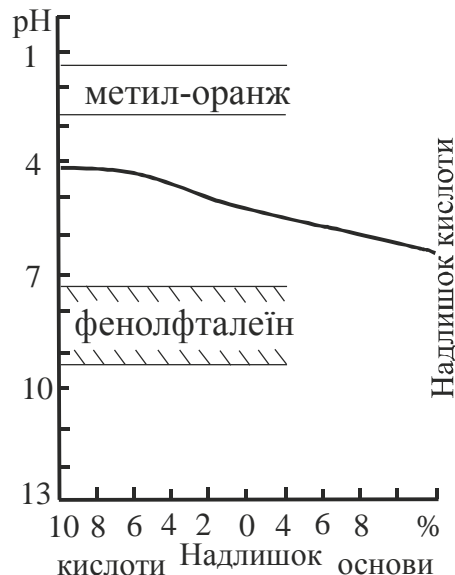


Рис. 19. Нейтралізація слабкої кислоти слабкою основою (або навпаки)

У цьому випадку реакція розчину залежить від співвідношення сили кислоти й основи, якщо кислота й основа однакової сили, розчин буде нейтральним. Інтервал стрибка титрування звужується і в лужній, і в кислій області pH , тобто

зовсім зникає (рис. 19). Таким чином, титрування слабкої кислоти слабкою основою (або навпаки) здійснити неможливо.

Приклад ведення лабораторного журналу

Дата: «__» _____ 20__ р.

ВИЗНАЧЕННЯ НАТРІЙ КАРБОНАТУ У ЗРАЗКУ ТЕХНІЧНОЇ СОДИ.

Сутність аналізу. Наважку соди розчиняють у воді і титрують стандартним розчином хлоридної кислоти з індикатором бромкрезоловим зеленим. Хлоридну кислоту попередньо стандартизують за первинним стандартом – натрій карбонатом. Маси наважок натрій карбонату і технічної соди розраховують за різницею.

Джерело: опис практичної роботи №__.

Реакція титрування: $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$

Стандартизація HCl

$$C_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} (\text{мг})}{\frac{1}{2} M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} (\text{мг/ммоль}) \cdot V_{\text{HCl}} (\text{мл})} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} (\text{мг})}{\frac{1}{2} 105,99 (\text{мг/ммоль}) \cdot V_{\text{HCl}} (\text{мл})}$$

Взяття наважки Na_2CO_3

№ досліду	1	2	3
Маса, г:			
бюкс з речовиною	24,2689	24,0522	23,8597
бюкс із залишками речовини Na_2CO_3	24,0522	23,8597	23,6269
Маса Na_2CO_3 , мг	0,2167	0,1925	0,2328

Титрування Na_2CO_3

Показання бюретки, мл:

кінцеве	40,26	35,68	43,29
початкове	0,03	0,00	0,02
Об'єм HCl, мл	40,23	35,68	43,27
Концентрація HCl, М:	0,10164	0,10180	0,10152
Середня, М:		0,10165	
Стандартне відхилення:		$1,6 \cdot 10^{-3}$	
Розмах:		$2,8 \cdot 10^{-3}$	

Аналіз зразка соди

Взяття наважки, технічної соди

№ досліду	1	2	3
Маса, г:			
бюкса з речовиною	25,6728	25,4673	25,2371
бюкса із залишками речовини	25,4673	25,2371	25,0027
наважка	0,2055	0,2302	0,2344
Маса наважки, мг	205,5	230,2	234,4
Титрування технічної соди			
Показання бюретки, мл:			
кінцеве	35,67	40,00	40,70
початкове	0,00	0,01	0,05
Об'єм HCl, мл	35,67	39,99	40,65
Масова частка Na ₂ CO ₃ , %	93,50	93,58	93,42
Середня, %:		93,50	
Стандартне відхилення:		$0,9 \cdot 10^{-3}$	
Розмах:		$1,7 \cdot 10^{-3}$	

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №5

Кислотно-лужне титрування

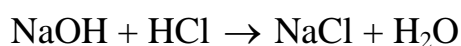
Мета роботи: визначення концентрації кислоти методом кислотно-основного титрування.

Обладнання та реактиви: розчин оцтової кислоти (приблизно 1 н), об'єкти дослідження; 0,1 н розчин NaOH; метиловий оранжевий; бюретки, мірні піпетки на 10 мл, 50 мл; мірні колби на 100 мл, 250 мл, конічні колби.

Дослід 1. Встановлення нормальної концентрації розчину кислоти

Розчин кислоти, такої як хлоридна, оцтова тощо, точної концентрації приготувати з наважки неможливо (ці кислоти леткі). Виходячи з цього, готують розчин кислоти приблизної концентрації, а точну концентрацію цього розчину встановлюють титруванням за стандартним розчином лугу.

Для встановлення концентрації кислоти можна використовувати натрій гідроксид, оскільки можна приготувати його розчин відомої концентрації з точної наважки кристалічної речовини. В результаті титрування утворюється сіль та вода:



Спочатку приготуйте з наважки стандартний розчин натрій гідроксиду. Потім отримайте приблизно 0,1 н розчин хлоридної або оцтової кислоти і стандартизуйте його титруванням натрій гідроксидом.

Хід роботи

1. Приготування стандартного розчину натрій гідроксиду.

Користуючись наведеними вище формулами, обчисліть масу натрій гідроксиду, потрібного для приготування 100 мл 1 н розчину:

еквівалентна маса NaOH дорівнює:

$$E(\text{NaOH}) = \frac{M(\text{NaOH})}{\text{валентність}} = \frac{40}{1} = 40\text{г/моль}$$

$$m(\text{NaOH}) = \frac{C_{\text{н}} \cdot V \cdot E}{1000}$$

де V – об'єм колби.

Зважте на аналітичних терезах натрій гідроксид з точністю до 0,0002 г.

Наважку за допомогою лійки перенесіть у мірну колбу необхідного об'єму і, обмиваючи лійку, долийте дистильованої води. Після повного розчинення натрій гідроксиду доведіть об'єм розчину дистильованою водою до позначки. Приготований розчин ретельно перемішайте і закрийте пробкою.

Титр приготованого розчину обчисліть за формулою:

$$T = \frac{m}{V}$$

де m – наважка натрій гідроксиду, г;

Нормальну концентрацію розчину натрій гідроксиду перерахуйте за формулою:

$$C_{\text{н}}(\text{NaOH}) = \frac{T \cdot 1000}{E}$$

2. Приготування розчину кислоти приблизної концентрації

Приготуйте розчин кислоти із фіксаналу або концентрованого розчину приблизно 1 н концентрації.

3. Стандартизація розчину кислоти за натрій гідроксидом

Перед стандартизацією розчину кислоти бюретку спочатку промийте невеликими порціями цього розчину. Потім, користуючись лійкою, наповніть

бюретку кислотою, ретельно заповніть гумовий і скляний кінець бюретки, витискуючи з них повітря. Рівень розчину кислоти залиште на нульовій позначці.

Чисту піпетку ємкістю 10 мл промийте розчином натрій гідроксиду і відміряйте 10 мл його у конічну колбу для титрування. Долийте до цього розчину кілька крапель індикатора метилового оранжевого. Поставте колбу з гідроксидом під бюретку і титруйте розчином кислоти до зміни жовтого кольору індикатора на рожевий. Титрування повторіть декілька разів. Для розрахунків нормальності кислоти візьміть середнє арифметичне результатів титрування і користуйтеся співвідношенням:

$$C_{\text{H(к-ти)}} \cdot V(\text{к-ти}) = C_{\text{H(осн)}} \cdot V(\text{осн})$$

звідки:

$$C_{\text{H(к-ти)}} = \frac{C_{\text{H(осн)}} \cdot V(\text{осн})}{V(\text{к-ти})}$$

де C_{H} – нормальна концентрація;

V – об'єм, мл.

Титрований розчин кислоти використовуйте для наступного досліду.

Дослід 2. Визначення вмісту лугу у розчині

Стандартні розчини кислот використовують для визначення вмісту (або концентрації) лугів у розчинах (ацидометричне титрування).

Хід роботи

У три конічні колби для титрування відміряйте мірною піпеткою по 10 мл досліджуваного розчину лугу, додайте 1-2 краплі метилового оранжевого і титруйте стандартним розчином кислоти до зміни жовтого забарвлення на рожеве.

Обчисліть нормальну концентрацію розчину лугу за формулою.

$$C_{\text{H(к-ти)}} \cdot V(\text{к-ти}) = C_{\text{H(NaOH)}} \cdot V(\text{NaOH})$$

звідки:

$$C_{\text{H(NaOH)}} = \frac{C_{\text{H(к-ти)}} \cdot V(\text{к-ти})}{V(\text{NaOH})}$$

Розрахуйте титр NaOH:

$$T(\text{NaOH}) = \frac{C_{\text{H}} \cdot E}{1000}; \text{ г/мл}$$

$$E(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль}$$

Обчисліть масу NaOH у 100 мл розчину:

$$m = T \cdot V, \text{ г}$$

Розчин NaOH, концентрацію якого визначили, використовується для визначення загальної кислотності овочів та фруктів, визначення вмісту кальцій карбонату у вапняних добривах.

Дослід 3. Визначення кислотності молока та молочних продуктів

Кислотність молока і сировина молочних продуктів – один із комплексних критеріїв безпеки та якості. Кислотність молочних продуктів визначається об'ємом (мл) 0,1 М розчину натрій гідроксиду, необхідного для нейтралізації кислот, що містяться в 100 мл молока. Кислотність молочних продуктів виражають у градусах Тернера.

Під *градусами Тернера (°Т)* розуміють кількість мілілітрів 0,1 н. розчину лугу, необхідного для нейтралізації кислот, які містяться в 100 мл молока.

Величина титрованої кислотності залежить від хімічного складу молока, а саме вмісту білків, фосфатних солей, молочної та лимонної кислот, а також розчиненої вуглекислоти, що, в свою чергу, залежить від породи, індивідуальних особливостей тварин, стану здоров'я тварини, періоду лактації, якості кормів. У свіжому молоці титрована кислотність знаходиться в межах 16-18°Т.

Білки молока обумовлюють 4-5°Т, дигідрофосфати 10-11°Т, газові компоненти, кислоти та інші – 1-3°Т. В процесі зберігання в молоці відбуваються біохімічні зміни, що викликають порушення структури білків, оболонок жирових кульок і призводить до підвищення кислотності, в тому числі за рахунок збільшення вуглекислого газу та молочної кислоти.

Крім хімічного складу, на титровану кислотність молока впливає рівень вмісту та склад мікрофлори, при розвитку якої в молоці накопичуються продукти метаболізму, переважно органічні кислоти, що призводить до зростання титрованої кислотності. Зазвичай ці процеси пов'язані з розвитком у молоці молочнокислих мікроорганізмів.

При кислотності, вищій за 19°Т, впевнено можна казати про високий рівень молочнокислих мікроорганізмів.

З метою зниження небажаної мікрофлори і збільшення строків зберігання молоко пастеризують або стерилізують.

Реактиви і матеріали: натрій гідроксид 0,1 М розчин; фенолфталеїн, спиртовий 1 %-вий розчин; бюретка об'ємом 25 мл; піпетки Мора на 10 і 20 мл; колби для титрування об'ємом 100 мл – 2 шт.; аналітичні терези; аналізований продукт (молоко, кефір, простокваша).

Хід роботи

В колби для титрування внести піпеткою по 10 мл молока, долити по 20 мл дистильованої води, додати 2-3 краплі розчину фенолфталеїну і титрувати розчином NaOH до появи стійкого рожевого забарвлення.

Кислотність (К, °Т) розрахувати за формулою:

$$K = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot 100}{V_{\text{молока}} \cdot 0,1} = V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot 100$$

де V_{NaOH} – об'єм розчину натрій гідроксиду, затраченого на титрування 10 мл молока, мл;

C_{NaOH} – концентрація розчину натрій гідроксиду, моль/л;

$V_{\text{молока}}$ – об'єм молока, взятий для титрування, мл;

0,1 – коефіцієнт перерахунку кислотності молока на об'єм 0,1 М розчину натрій гідроксиду.

Дослід 4. Визначення кислотності пива

Кислотність пива виражають у грамах молочної кислоти в 100 мл пива або числом мілілітрів 0,1 М розчину NaOH, затраченого для нейтралізації 100 мл пива.

Визначення кислотності пива засновано на титруванні кислот, що містяться в пиві, стандартним розчином лугу в присутності фенолфталеїну. Титрування проводять до появи стійкого рожевого забарвлення. Для покращення фіксування зміни забарвлення індикатора в точці еквівалентності темні сорти пива перед титруванням попередньо розбавляють дистильованою водою.

Реактиви і матеріали: натрій гідроксид 0,1 М розчин; фенолфталеїн, спиртовий 1 %-вий розчин; бюретка об'ємом 25 мл; піпетка Мора на 10 мл; колби для титрування об'ємом 200 мл; мірний циліндр об'ємом 200-250 мл; водяна баня; секундомір; пиво світлих сортів.

Пиво, що аналізують, збовтати для видалення основної маси розчиненого вуглекислого газу і при необхідності відфільтрувати. Піпеткою відібрати в колби для титрування по 10,0 мл пива і нагрівати на киплячій водяній бані протягом 1 хв. для повного видалення CO₂. Потім рідину швидко охолодити водою під краном до кімнатної температури, додати 5 крапель розчину фенолфталеїну і відтитрувати розчином NaOH до появи стійкого рожевого забарвлення.

Кислотність пива (град.), подібно до попереднього досліду, розраховують за формулою:

$$K = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{пива}}}{V_{\text{піпетки}}} \cdot f$$

де C_{NaOH} – концентрація розчину NaOH, моль/л;

V_{NaOH} - об'єм розчину титранта, затраченого при титруванні, мл;

$V_{\text{пива}}$ – об'єм досліджуваного зразка пива, мл;

$V_{\text{піпетки}}$ – об'єм аліквотної частини пива, взятий для титрування, мл;

f – коефіцієнт перерахунку молярності розчину NaOH на стандартний 1 М розчин: $f = 1/C_{\text{NaOH}}$.

Кислотність пива з інтенсивно темним забарвленням визначають потенціометричним титруванням.

Дослід 5. Визначення кислотності борошна

Кислотність борошна – показник, що свідчить про його свіжість. Вона обумовлена присутністю білків, що мають кислу реакцію, наявністю вільних жирних кислот і різних сполук фосфатної кислоти. Крім того, у борошні в невеликій кількості містяться такі органічні кислоти, як яблучна, оцтова, молочна та ін.

При зберіганні борошна кислотність його підвищується, що пов'язано з гідролітичними процесами, які відбуваються з високомолекулярними сполуками. Так, жири, що містяться в борошні, розщеплюються під дією ферменту

ліпази на вільні жирні кислоти і гліцерин, під дією протеолітичних ферментів відбувається гідроліз білків з утворенням амінокислот, а при розпаді фосфатидів утворюються кислі фосфати.

Зберігання борошна при підвищених температурі і вологості призводить до прискорення цих процесів в результаті зростання активності ферментів. Крім того, несприятливі умови зберігання борошна активізують життєдіяльність бактерій, за рахунок чого в борошні зростає кількість органічних кислот. При зберіганні в зерні і борошні відбуваються біохімічні процеси, в результаті яких кислотність підвищується. Це відображається на властивостях борошна, перш за все, на якості клейковини. Одночасно борошно набуває неприємного присмаку. Таким чином, борошно з високою кислотністю – це борошно, що зберігалось тривалий час або зберігалось в несприятливих умовах.

Кислотність борошна виражають в умовних одиницях (градусах).

Градус кислотності відповідає об'єму (мл) 1 М розчину натрій гідроксиду, необхідного для нейтралізації кислот і кислих солей в 100 г борошна.

Борошно за кислотністю поділяється на дві категорії. До першої категорії відноситься борошно, кислотність якого для вищого сорту складає не більше 3 градусів, першого сорту – 3,5, другого сорту – 4,5. Борошно з більш високою кислотністю відноситься до другої категорії.

Реактиви і матеріали: натрій гідроксид 0,1 М розчин; фенолфталеїн, спиртовий 1 %-вий розчин; бюретка об'ємом на 25 мл; мірний циліндр об'ємом 50 мл; хімічний стакан об'ємом 50 мл; колби для титрування об'ємом 250 мл; лійка діаметром 5-8 см; фарфорова чашка з пестиком; технічні терези; зразок борошна.

Пробу борошна масою ($5 \pm 0,01$) г внести у фарфорову чашку, додати 50 мл дистильованої води і розтерти пестиком до однорідної маси. Гомогенізовану пробу кількісно перенести в колбу для титрування, додати 2-3 краплі розчину індикатора (фенолфталеїну) і титрувати стандартним розчином NaOH. Виміряти об'єм розчину титранта, що затрачається на титрування.

Далі відібрати нову наважку проби і провести паралельне визначення кислотності борошна. Розрахувати середній об'єм розчину титранта, що витрачається на титрування. Кислотність борошна (град.) розраховують за формулою:

$$K = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot 100}{m} \cdot f$$

де C_{NaOH} – концентрація розчину NaOH, моль/л;

V_{NaOH} – об'єм розчину титранта, затраченого при титруванні, мл;

m – маса наважки борошна, г;

100 – коефіцієнт перерахунку на 100 г борошна;

f – коефіцієнт перерахунку молярності розчину NaOH на стандартний 1 М розчин: $f = 1/C_{\text{NaOH}}$.

Контрольні запитання

1. Назвіть основні методи титриметрії.
2. Назвіть переваги титриметричного аналізу у порівнянні з гравіметричним.
3. Способи вираження концентрації розчинів (масова частка, молярна, нормальна, моляльна концентрації, титр).
4. Як визначити точку еквівалентності під час титрування?
5. Стандартні та стандартизовані розчини.
6. Назвіть лабораторний посуд, яким користуються у титриметричному аналізі.
7. На яких співвідношеннях ґрунтуються розрахунки у титриметрії?
8. Кислотно-лужне титрування, галузь застосування.
9. Які індикатори використовуються у кислотно-лужному титруванні?
10. У 100 мл спирту (густина 0,80 г/мл) розчинили 8,5 г йоду. Визначити відсоткову концентрацію розчину. Відповідь: 9,6%.
11. Скільки грамів 60%-вого розчину KOH і води треба для приготування 500г 10%-вого розчину. Відповідь: 83 г та 417 г.
12. В 1 мл розчину міститься 20 мг CuSO_4 . Визначити молярну і нормальну концентрації розчину (для обмінних реакцій). Відповідь: 0,125 М; 0,250 н.
13. Скільки грамів 36%-вого розчину хлоридної кислоти необхідно для приготування 5 л 0,2 н розчину? Відповідь: 101,4 г.
14. Визначити відсоткову концентрацію 15 н розчину амоніаку, якщо густина його 0,898 г/мл. Відповідь: 28,4%.
15. Скільки мл 96%-вого розчину сульфатної кислоти необхідно для приготування 6 л 2 н розчину? Відповідь: 334 мл.
16. В яких співвідношеннях слід змішати 15%-ву оцтову кислоту з 3%-вою, щоб добути 10%-вий розчин? Відповідь: 7:5.
17. Визначити відсотковий вміст амоніаку у розчині, добутому розчиненням 1 л 28%-вого розчину у 9 л води. Відповідь: 2,54%.

18. В якому співвідношенні слід змішати 12 н хлоридну кислоту з 2 н, щоб добути 4 н розчин? Відповідь: 1:4.
19. Скільки мл води і 12 н сульфатної кислоти необхідно, щоб одержати 500 мл 20%-вого розчину? Відповідь: 306 мл води і 194 мл кислоти.
20. Скільки води необхідно додати до 1 л хлоридної кислоти (густина 1,189 г/мл), щоб добути 18%-вий розчин? Відповідь: 1321 мл.
21. Скільки мл води необхідно додати до 10 мл 12 н розчину хлоридної кислоти, щоб добути 0,1 н розчин? Відповідь: 1190 мл.
22. Скільки грамів NaOH міститься у розчині, якщо на його нейтралізацію витрачено 22,50 мл 0,5 н розчину HCl? Відповідь: 0,4500 г.
23. Скільки мл 2 н розчину NaOH необхідно для нейтралізації розчину, який містить 1,9 г сульфатної кислоти? Відповідь: 18,4 мл.
24. Скільки мл 0,2 н розчину HCl необхідно для нейтралізації 40 мл 0,1 н розчину NaOH. Відповідь: 0,0872 н.
25. $T(\text{KOH}) = 0,05611$ г/мл. Визначите нормальну концентрацію розчину KOH. Відповідь: 1 н.
26. На титрування 20 мл розчину сульфатної кислоти витрачається 21,55 мл розчину NaOH з $T(\text{NaOH}) = 0,008110$ г/мл. Визначити нормальність розчину сульфатної кислоти. Відповідь: 0,2185 н.
27. На титрування розчину сульфатної кислоти витрачається 25,40 мл 0,2140 н розчину NaOH. Скільки г сульфатної кислоти містить розчин? Відповідь: 0,2666 г.
28. До 50 мл 0,2 н розчину KOH долито 25 мл 0,3 н розчину HCl. Яке середовище має добутий розчин? Відповідь: лужне.
29. Для визначення титру розчину HCl наважку 5,206 г безводної соди розчинили в мірній колбі ємкістю 500 мл. На титрування 25 мл розчину соди витрачається 26,18 мл визначуваного розчину. Визначити: а) нормальність, б) $T(\text{HCl})$. Відповідь: 0,1876 н; б) 0,0068 г/мл.
30. На титрування розчину, одержаного з 0,5120 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, витрачається 26,32 мл розчину HCl. Визначити: а) $T(\text{HCl})$; б) нормальність розчину. Відповідь: а) 0,0037 г/мл; б) 0,1020 н.
31. Наважку 7,2860 г кристалічної соди розчинили в мірній колбі на 250 мл. На титрування 25 мл добутого розчину в присутності метилового оранжевого витрачається 22,75 мл розчину сульфатної кислоти $T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,0102$ г/мл. Скільки відсотків Na_2CO_3 містить зразок? Відповідь: 34,42%.

Методи окисно-відновного титрування (редоксиметрія)

Методи редоксиметрії ґрунтуються на окисно-відновних реакціях між речовиною, яку аналізують і титрантом. Вони використовуються для кількісного визначення в розчинах відновників (катіонів ферум(II), оксалат-, нітрит-аніонів і т. ін.), а також окисників (катіонів ферум(III), перманганат-, біхромат-, хлорат-аніонів і т. ін.).

Існують наступні методи редоксиметрії.

1. Перманганатометрія – титрантом є калій перманганат (KMnO_4), який відіграє роль окисника та індикатора.

2. У йодометрії вільний йод I_2 поводить себе в реакціях як окисник, а йодид-іон I^- – як відновник, індикатором при цьому використовують крохмаль.

3. Хроматометрія – в основу цього метода покладено процеси окиснювання речовин титрованим розчином калій біхромату ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

Відомі також інші методи. Так, в бромометрії використовують вільний бром, в броматометрії – калій бромат KBrO_3 , у ванадатометрії – амоній ванадат NH_4VO_3 .

Окисно-відновні методи титрування досить широко застосовують в агрономічній практиці. За допомогою перманганатометрії визначають вміст Феруму в солях, що використовують як гербіциди. Користуються цим методом для непрямого визначення Кальцію у витяжках із біологічного матеріалу, водорозчинних сполук Кальцію у ґрунті. Йодометричне титрування використовують для визначення купруму(II) в розчинах інсектицидів, арсену(III) – в арсенітах, домішок нітритів – у нітратах, вільного хлору – в природній воді. Хроматометрично визначають ферум(II) у розчинах, етиловий спирт – в продуктах переробки плодів.

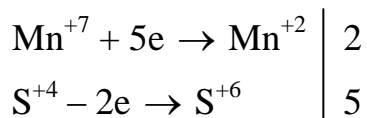
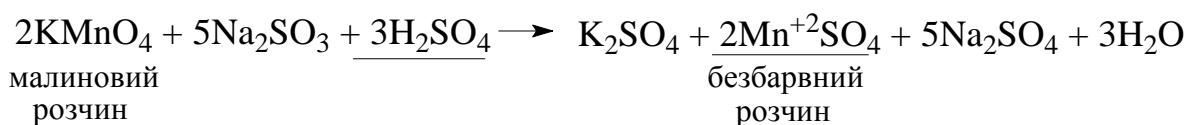
Перманганатометричне титрування

У перманганатометричному титруванні як титрант використовують розчин калій перманганату. У ході титрування малиново-фіолетове забарвлення розчину калій перманганату знебарвлюється, але після досягнення точки ек-

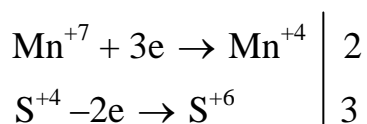
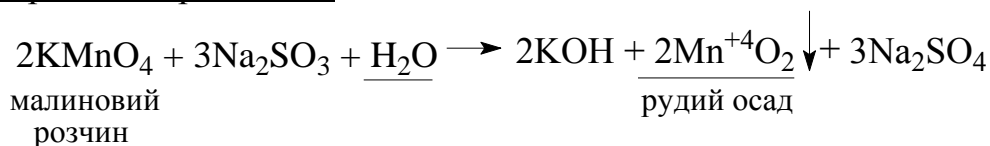
вівалентності перша надлишкова крапля його забарвлює рідину в блідо-малиновий колір. Тому індикатори в перманганометрії не використовують.

Окисні властивості калій перманганату виявляються як у кислому, так і в лужному (або нейтральному) середовищі:

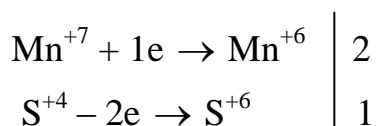
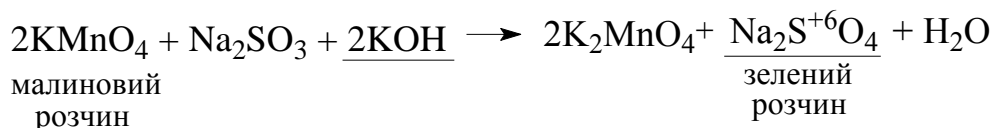
кисле середовище



нейтральне середовище



лужне середовище



Таким чином, окисна активність KMnO_4 в кислому середовищі набагато більша, ніж в лужному. Тому титрування калій перманганатом частіше виконують в кислих розчинах.

Калій перманганат не вихідна речовина, бо препарат, який надходить з продажу, містить домішки манган(IV) оксиду. Крім того, концентрація KMnO_4 , переведеного в розчин, помітно знижується, реагуючи з амоніаком, органічними сполуками та іншими відновниками, які містяться у воді. Тому розчин калій перманганату готують приблизної концентрації, а потім встановлюють його точну нормальність за стандартним розчином, найчастіше – за оксалатною кислотою.

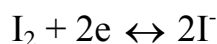
Контрольні запитання

1. В чому сутність перманганатометричного титрування?
2. Як визначають точку еквівалентності у перманганатометрії?
3. На яких реакціях ґрунтується перманганатометричне титрування?
4. Як визначають еквівалентні маси окисників та відновників ?
5. Залежність перебігу окисно-відновних реакцій від середовища.
6. Чому дорівнює еквівалентна маса речовин в реакціях з KMnO_4 у кислому середовищі: а) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; б) Na_2SO_3 ; в) NaNO_2 ? Відповідь: а) 274 г/моль; б) 63 г/моль; в) 34,5 г/моль.
7. Скільки грамів $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ слід взяти для приготування 500 мл 0,2 н розчину? Відповідь: 6,3 г.
8. З наважки 0,6784 г $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ приготовлено 200 мл розчину. Визначити: а) $T(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$; б) нормальність. Відповідь: 0,0033 г/мл; б) 0,050 н.
9. На титрування розчину, який одержали розчиненням 0,1522 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у деякому об'ємі води, витрачається 24,68 мл визначуваного розчину перманганату. Визначити: а) $T(\text{KMnO}_4)$; б) $N(\text{KMnO}_4)$. Відповідь: 0,0031 г/мл; б) 0,0978 н.
10. Скільки мл 0,1112 н розчину перманганату витрачається для титрування 0,1612 г $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Відповідь: 21,64 мл.
11. Наважка 0,34 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ розчинена у довільному об'ємі води, підкислена і титрується 0,2 н розчином перманганату з бюретки на 25 мл. Чи вистачить об'єму бюретки на його титрування? Відповідь: вистачить.
12. Наважка зразку натрій оксалату розчинена в мірній колбі ємкістю 500 мл. На титрування 20 мл добутого розчину витрачається 21,40 мл розчину KMnO_4 , $T(\text{KMnO}_4) = 0,0057$ г/мл. Скільки грамів $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ було у зразку? Відповідь: 6,522 г.
13. На титрування розчину ферум(II) сульфату витрачено 21,60 мл розчину KMnO_4 , $T(\text{KMnO}_4) = 0,0028$ г/мл. Скільки грамів ферум(II) сульфату було у розчині? Відповідь: 0,2961 г.

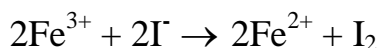
Йодометричне титрування

Йодометрія – це окисно-відновний метод об'ємного аналізу, в основі якого лежить вимірювання кількості йоду, що витрачається на окиснення відновника або виділяється при взаємодії окисника з розчином калій йодиду.

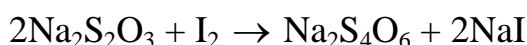
Основна реакція метода:



Ця реакція оборотна. Залежно від умов проведення вона може відбуватися як в прямому, так і зворотному напрямку. Нормальний окисно-відновний потенціал системи I_2/I^- дорівнює 0,54 В, тобто йод – окисник середньої сили. Ось чому легко окиснюються вільним йодом лише сильні відновники, наприклад станум(II) хлорид. З іншого боку, сильні окисники окиснюють йодид до вільного йоду, наприклад, калій перманганат, барій дихромат, солі феруму(III) та інші виділяють вільний йод з йодидів:



Ця реакція лежить в основі йодометричного визначення Феруму, її можна використовувати для визначення відновників і окисників. У першому випадку для титрування застосовують робочий розчин йоду, в другому – розчин натрій тіосульфату, який реагує з йодом за таким рівнянням:

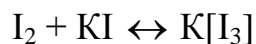


Особливістю йодометричного методу є незалежність двох основних реакцій від кислотності розчину, що дає можливість йодометричні титрування проводити в широкому інтервалі рН.

Другою важливою особливістю йодометрії є висока точність установлення точки еквівалентності. Індикатором у цьому методі є розчин крохмалю, який дуже чутливий до йоду і з розведеними розчинами йоду (0,00001н) утворює синє забарвлення.

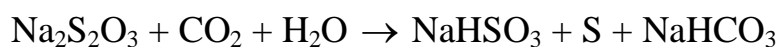
Препарат йоду, що буває у продажу, не відповідає вимогам, які ставляться до вихідних речовин (містить вологу, домішки хлору, бром). Тому розчин йоду готують з неочищеного препарату, а його нормальність встановлюють титруванням розчином натрій тіосульфату, точну концентрацію якого визначають за іншою вихідною речовиною.

Йод погано розчиняється у воді, його розчинність зростає в присутності калій йодиду внаслідок утворення полійодиду:

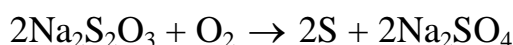


Щоб збільшити розчинність йоду, беруть надлишок калій йодиду в 3-4 рази більший проти еквівалентної кількості. Титровані розчини йоду треба зберігати в темних склянках, бо на світлі концентрація розчинів йоду поступово збільшується внаслідок окиснення калій йодиду киснем повітря до вільного йоду. При йодометричних визначеннях можна користуватися 0,05 н робочими розчинами.

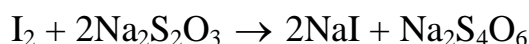
Натрій тіосульфат, за допомогою якого встановлюють нормальність розчину йоду, теж не вихідна речовина. Натрій тіосульфат кристалізується з п'ятьма молекулами води, але остання поступово вивітрюється і справжній склад солі перестає відповідати її хімічній формулі $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Розчин натрій тіосульфату змінює свою концентрацію з часом під впливом вуглекислого газу:



Тому розчин натрій тіосульфату треба захищати від проникнення вуглекислого газу за допомогою хлоркальцієвої трубки. Крім цього, розчини тіосульфату мають здатність окиснюватися киснем повітря:



На практиці розчин натрій тіосульфату готують приблизної концентрації і встановлюють його нормальність за калій дихроматом, який є вихідною речовиною. Встановлення нормальності робочого розчину тіосульфату за калій дихроматом відбувається за такими рівняннями:



У ролі індикатора йодометричного титрування використовується крохмаль, його додають до розчину наприкінці титрування, коли весь йод відтитровано. Пояснюється це тим, що згустки крохмалю повільно віддають адсорбований йод і погано знебарвлюються тіосульфатом. Крім цього, крохмаль

має властивість частково відновлювати деякі окисники. Якщо індикатор приготувати правильно, то з краплею 0,1 н розчину йоду він дає синій колір. Слід підкреслити, що в разі титрування відновників розчином йоду крохмаль приливають з самого початку.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №6

Визначення концентрації аскорбінової кислоти

(вітаміну С) у соках та фруктах

Реактиви та обладнання: 0,05 н розчин йоду; 0,2%-вий розчин крохмалю; кристалічна аскорбінова кислота; об'єкти аналізу (соки, фрукти); бюретки; мірні піпетки на 5 та 10 мл; конічні колби.

Хід роботи

Дослід 1. Визначення титру розчину йоду

Відновлення йоду відбувається за такою схемою: $I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$. Кожний атом Йоду приєднує один електрон, тому еквівалентна маса йоду чисельно дорівнює його атомній масі. Для роботи готують 0,05 н розчин I_2 об'ємом 250 мл. Перед визначенням концентрації аскорбінової кислоти у зразках, необхідно визначити титр розчину йоду. Для цього в конічну колбу ємкістю 250 мл поміщують зважену до четвертого знака наважку аскорбінової кислоти, масою близько 20 мг ($m(АК)$), додають 100 мл дистильованої води, 2-5 мл розчину крохмалю і титрують 0,05 н розчином йоду. Точку еквівалентності визначають за зміною кольору з безбарвного на блакитний. Титр розчину йоду обчислюють за формулою:

$$T(I_2) = \frac{m(АК)}{V(I_2)}; \text{мг(АК)/мл}(I_2)$$

Дослід 2. Визначення концентрації аскорбінової кислоти

йодометричним методом

1) Пробопідготовка об'єктів аналізу.

Комерційно доступні соки при використанні йодометричного методу не потребують спеціальної пробопідготовки. Для визначення концентрації аскорбінової кислоти у фруктах (апельсин, лимон) вичавлюють сік безпосередньо перед визначенням. Для аналізу в овочах (зелений перець, цибуля) нарізані

овочі ретельно розтирають у ступці, після чого кількісно переносять у мірну колбу на 100 мл. Перед визначенням дають відстоятись розчину або фільтрують. Картоплю мілко натирають, зважують наважку масою близько 5 г, кількісно переносять у мірну колбу на 100 мл та наливають 15 мл дистильованої води. Залишають екстрагуватись на 3 – 5 хв, постійно перемішуючи. Доводять об'єм колби до позначки, перемішують та фільтрують. Фільтрат використовують для аналізу. Слід пам'ятати, що аскорбінова кислота є нестійкою – окиснюється киснем, тому аналіз на її кількісний вміст необхідно проводити одразу після закінчення пробопідготовки.

2) Хід роботи.

Відбирають аліквоту соку або фільтрату після пробопідготовки у конічну колбу на 250 мл, додають 2-5 мл крохмалю та титрують розчином йоду. Визначення повторюють 3-5 разів. Концентрацію аскорбінової кислоти розраховують за формулою:

$$C(I_2) = \frac{T \cdot 1000 \cdot V(I_2) \cdot V_k \cdot 100}{V_n \cdot m}; \text{мг/100г}$$

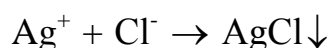
де V_k – об'єм екстракту (для соків і фруктів не враховується), мл;

V_n – об'єм аліквоти (5-10 мл);

m – маса наважки зразка.

Титрування методом осадження

В основі методів осадження лежать реакції, які супроводжуються утворенням малорозчинних сполук, наприклад:



Про кількість речовини, яка визначається, в методі осадження, як і в інших методах титриметричного аналізу, судять за використаним об'ємом робочого розчину.

Реакції, які використовуються в методі осадження, повинні відповідати таким вимогам:

1) осад, який утворюється в результаті реакції, повинен бути практично нерозчинним;

2) реакція осадження повинна перебігати швидко;
3) титрування не повинно супроводжуватися побічними явищами адсорбції сторонніх іонів;

4) повинна бути можливість фіксування точки еквівалентності.

Залежно від того, які робочі розчини використовують, розрізняють такі основні методи:

• **аргентометрія** – в якості робочого розчину застосовують розчин аргентум нітрату;

• **меркурометрія** – використовуються розчини солей меркурію(I) Hg_2^{2+} ;

• **меркуриметрія** – робочим розчином є розчини солей меркурію(II).

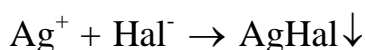
Індикатори в методі осадження поділяються на дві групи: *індикатори-реагенти* і *адсорбційні індикатори*.

До перших відносять калій хромат і залізо-амонійні галуни. Суть їх дії полягає в тому, що вони, подібно до аналізованої речовини, вступають в реакцію з робочим розчином з утворенням осадів або забарвлених розчинів, колір яких інший, ніж колір основного осаду або розчину.

Дія ж адсорбційних індикаторів ґрунтується на тому, що в точці еквівалентності індикатор адсорбується на поверхні осаду, надаючи йому відповідного забарвлення (сам осад не повинен бути забарвлений). Частіше всього як адсорбційні індикатори застосовують флюоресцеїн і еозин.

Аргентометрія

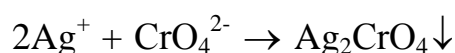
Метод базується на реакціях осадження малорозчинних солей аргентуму:



де Hal^- – іони Cl^- , Br^- , I^- .

Частіше всього як індикатор у цьому методі використовують калій хромат (метод Мора) і залізо-синьородисті галуни (метод Фольгарда).

Застосування індикатора калій хромату базується на здатності хромат-іонів вступати в реакцію з іонами Аргентуму з утворенням цегляно-червоного осаду аргентум хромату:



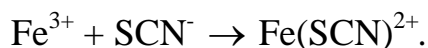
Можливість титрування хлоридів у присутності хромату пояснюється меншою розчинністю аргентум хлориду у порівнянні з аргентум хроматом.

Для практично повного осадження іонів Хлору потрібна концентрація іонів Аргентуму приблизно на 4 порядки менша, ніж для осадження хромат-іонів. Тому початок осадження аргентум хромату (поява коричневого осаду в процесі титрування – точка еквівалентності) свідчить про те, що іони Хлору вже практично повністю осаджені.

Метод Мора застосовують головними чином для визначення хлоридів і бромідів. Він не застосовується в присутності аніонів, які утворюють осад з Ag^+ , наприклад, іони PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_3^{2-} , S^{2-} , а також катіонів, які утворюють важкорозчинні осад з іонами CrO_4^{2-} , як наприклад, іони Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} та інші.

Крім цього, метод Мора можна використовувати тільки в нейтральному і слабколужному середовищі, оскільки Ag_2CrO_4 розчинний в кислотах, а в лужному середовищі аргентум нітрат реагує з лугами.

Застосування сполук феруму(III) як індикатора (метод Фольгарда) базується на здатності іонів Fe^{3+} утворювати з роданід-іонами SCN^- забарвлені в червоний колір комплексні сполуки:



Іони Ag^+ з іонами SCN^- утворюють малорозчинну сполуку AgSCN :



Це дозволяє титрувати іони Аргентуму розчином амоній або калій роданіду в присутності сполук феруму(III) як індикатора.

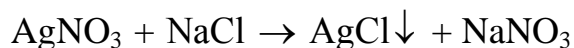
При титруванні розчину солі Аргентуму розчином роданіду до точки еквівалентності всі роданід-іони, які додають до розчину, зв'язуються в осад AgSCN . Після повного осадження іонів Аргентуму, тобто коли буде досягнута точка еквівалентності, надлишкова крапля розчину роданіду призведе до появи червоного забарвлення, обумовленого утворенням комплексу $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$.

Методом Фольгарда можна вести титрування в кислому середовищі. Він не застосовується в присутності катіонів Hg^{2+} , Cu^{2+} , які утворюють важкорозчинні сполуки з іонами SCN^- , а також в присутності окисників (MnO_4^-), які руйнують іони SCN^- .

Метод аргентометрії застосовують для визначення хлоридів, бромідів тощо.

Стандартизація розчину аргентум нітрату за натрій хлоридом

Оскільки розчини солей Аргентуму нестійкі при зберіганні, тому робочий розчин AgNO_3 готують спочатку приблизної концентрації, а далі його нормальність і титр встановлюють за вихідною речовиною – натрій хлоридом:



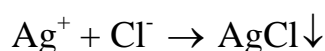
$$C_{\text{H}_{\text{AgNO}_3}} = \frac{C_{\text{H}_{\text{NaCl}}} \cdot V_{\text{NaCl}}}{V_{\text{AgNO}_3}}$$

Як правило, для цього використовують 0,05 н розчин NaCl .

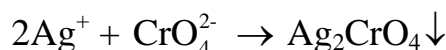
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №7

Визначення хлорид-іонів у воді

Вміст іонів Cl^- у воді визначають за методом Мора, сутність якого полягає в наступному. Хлорид-іон титрується розчином аргентум нітрату в присутності індикатора калій хромату K_2CrO_4 . У процесі титрування відбувається реакція:



Закінчення титрування (точка еквівалентності) визначається за утворенням червоно-цегельного осаду Ag_2CrO_4 :



При титруванні осад Ag_2CrO_4 утворюється лише після того, коли практично всі хлорид-іони зв'язані в осад AgCl .

Титрування проводять у нейтральному або слабколужному середовищі, так як Ag_2CrO_4 розчинний у кислотах, а в лужному середовищі можливе утворення осаду Ag_2O .

Дослід 1. Якісне визначення

У пробірку налити 5 мл досліджуваної води і додати 3 краплі розчину аргентум нітрату. Приблизний вміст хлорид-іонів визначають орієнтовно візуально, за виглядом осаду або каламуті:

Характер осаду	Вміст хлорид-іона, мг/л
Опалесценція, слабка каламуть	1-10
Сильна каламуть	10-50
Пластівці, що не осідають відразу	50-100
Білий об'ємистий осад	понад 100

Якщо вміст хлорид-іонів не перевищує 100 мг/л, то для кількісного визначення слід брати 100 мл води. Якщо вміст хлорид-іона більше 100 мг/л, тоді для аналізу необхідно брати такий об'єм води, щоб після розведення до 100 мл концентрація Cl^- не перевищувала 100 мг/л.

Дослід 2. Кількісне визначення

У конічну колбу на 250 мл відміряти піпеткою 100 мл досліджуваної води (або менший об'єм, розведений до 100 мл дистильованою водою). Внести 2 краплі фенолфталеїну. При появі рожевого забарвлення додати по краплях 0,1 н розчин кислоти до знебарвлення. При відсутності забарвлення нейтралізувати пробу 0,1 н розчином NaOH до появи рожевого забарвлення, зникаючого при перемішуванні. До підготовленої проби долити 2 мл 10%-вого розчину калій хромату. Титрувати пробу 0,03 н розчином аргентум нітрату до появи цегляно-червоного забарвлення.

Аналогічним методом проводять холосте визначення з дистильованою водою.

Концентрацію Cl^- обчислити за формулою:

$$C_{\text{Cl}^-} = \frac{C_1 \cdot (V_1 - V_2) \cdot E \cdot 1000}{V_3}; \text{мг/л}$$

де C_1 – нормальність AgNO_3 ;

V_1 – об'єм розчину AgNO_3 , що пішов на титрування проби досліджуваної води, мл;

V_2 – об'єм розчину AgNO_3 , що пішов на титрування холостої проби, мл;

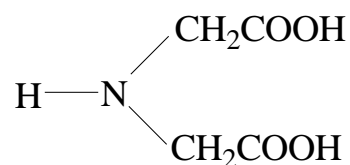
E – еквівалент хлорид-іонів (35,5);

V_3 – об'єм досліджуваної води, мл.

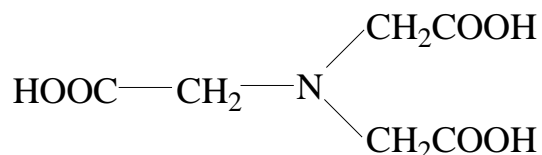
Комплексометричне титрування

Комплексометричне титрування ґрунтується на реакціях, в результаті яких іони, котрі визначають, утворюють комплексні сполуки з деякими органічними речовинами. Якщо при цьому утворюються внутрішньоконкомплексні сполуки – хелати, як наприклад з комплексонами, то має місце хелатометричне титрування.

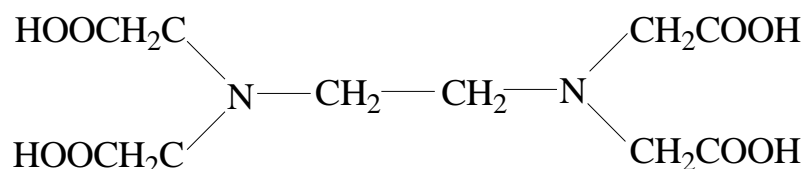
Комплексо́ни – група органічних сполук похідних амінополікарбонічних кислот, із яких найпростішою можна вважати імінодіоцтову кислоту:



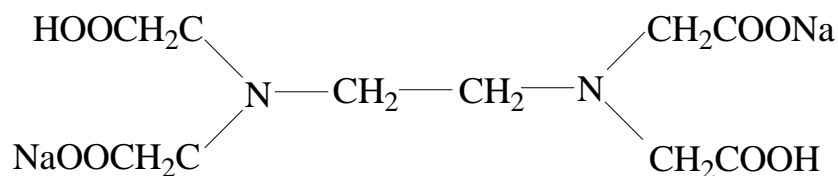
Найбільш поширені такі комплексо́ни: нітрилоцтова кислота, або комплексон I:



етилендіамінтетраоцтова кислота, або комплексон II:



В практиці технічного і агрохімічного аналізу найбільш широко використовують дивалентну сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти – комплексон III (трилон Б):



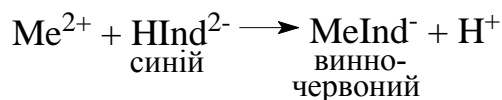
Комплексон III містить поряд з карбоксильними (-COOH) ще й третинну аміно-групу. Тому він вважається не тільки органічною кислотою, яка дає солі з різними катіонами, але також і комплексоутворюючою речовиною.

Комплексон III отримав широке застосування в хімічному аналізі, тому що він утворює внутрішньокмплесні солі з катіонами лужноземельних металів (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+}), які дуже важко перевести в комплексні сполуки іншими способами. Титрування комплексоном III використовують для кількісного визначення цих катіонів, при цьому точку титрування встановлюють за допомогою індикаторів.

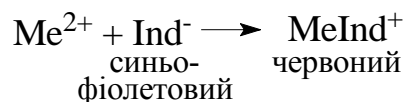
До індикаторів комплексометричного титрування належать металоіндикатори – органічні барвники, які утворюють з катіонами металів забарвлені комплексні сполуки. Катіони кальцію, магнію (і деякі інші) дають з такими індикаторами внутрішньокмплесні сполуки червоного кольору. Ці сполуки

менш стійкі, ніж комплекси тих же катіонів з комплексоном III. Тому при титруванні розчину, який аналізують, комплексоном III іони металу переходять від індикатора до комплексона і виділяється вільний індикатор, який має синій колір. Таким чином, в точці еквівалентності червоне забарвлення розчину змінюється синім.

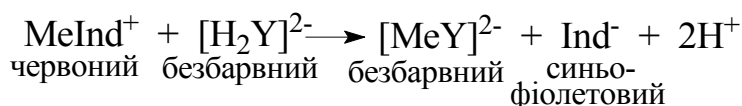
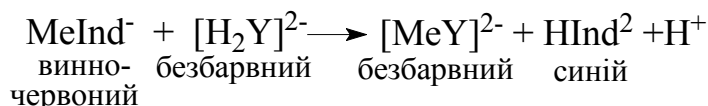
Так аніон (HInd^{2-}) хромогену чорного ET-00 ($\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{N}_3\text{S}$) має в лужному середовищі синє забарвлення. З катіонами двохвалентних металів він утворює комплекси винно-червоного кольору:



Мурексид ($\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$) – амонійна сіль пурпурної кислоти. Аніон цього індикатора Ind^- - взаємодіє в лужному середовищі з двозарядними катіонами деяких металів за схемою:



При титруванні комплексоном III ці комплекси руйнуються: іони металів зв'язуються комплексонами в більш стійкі (менш дисоціюючі) комплексні сполуки, аніони індикаторів переходять у розчин, надаючи їм синього (хромоген) або фіолетового (мурексид) кольору:



ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №8

Визначення загальної твердості води.

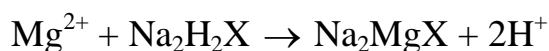
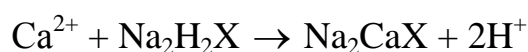
Визначення кількості іонів Кальцію і Магнію у воді

Мета роботи: Оволодіти навичками комплексонометричного титрування, закріпити на практиці теоретичні знання, визначити твердість води, вміст Кальцію і Магнію у воді.

Вода, що містить розчинні солі Ca^{2+} і Mg^{2+} , називається твердою. Твердість води виражається кількістю мг-екв іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} в одному літрі води. Тимчасова твердість води викликана гідрокарбонатами Ca^{2+} і Mg^{2+} . Вона може бути усунута кип'ятінням. Тимчасову твердість визнача-

ють титруванням води хлоридною кислотою в присутності метилоранжу. Постійна (некарбонатна) твердість води обумовлена наявністю в ній сульфатів, нітратів і інших розчинних солей Кальцію та Магнію. Сума тимчасової й постійної твердості становить загальну твердість води.

Комплексонометричне визначення загальної твердості води (сумарне число міліграм-еквівалентів Ca^{2+} і Mg^{2+} в 1 л води) полягає в титруванні відміряного об'єму води стандартним розчином трилону Б у присутності металоіндикатору (хромогена чорного або еріхром чорного Т). Реакція перебігає за такими рівняннями:



Реакція відбувається в слабколужному середовищі, для створення якого перед титруванням додають амонійний буферний розчин (20 г NH_4Cl + 100 мл 25%-вого NH_4OH в 1 л води). Трилон Б відповідає вимогам, які ставляться до вихідних речовин, тому 0,1 н робочий розчин трилону Б готують безпосередньо з наважки ($M = 372$ г/моль). З рівняння взаємодії трилону Б із солями Кальцію (Магнію) видно, що еквівалентна маса трилону Б чисельно дорівнює молярній масі. Щоб приготувати 0,1 н розчин, на аналітичних терезах зважують з точністю до 0,0001 г трилон Б масою 18,600 г, переносять у мірну колбу об'ємом на 1 л, розчиняють у дистильованій воді, доводячи об'єм розчину до риски.

Розчин індикатору готують так: еріхром чорний Т масою 0,5 г розчиняють у суміші 20 мл амонійного буферного розчину і етилового спирту об'ємом 80 мл. Індикатор у лужному середовищі має синій колір.

Для визначення загальної твердості води відбирають такий її об'єм, щоб загальний вміст солей Кальцію і Магнію не перевищував 0,5 еквівалентної маси в міліграмах. Пробу води, яку аналізують, доводять дистильованою водою до об'єму 100 мл, доливають 5 мл амонійного буферного розчину і краплями амонійний розчин індикатору до утворення винно-червоного забарвлення. Еріхром чорний утворює із іонами Кальцію й Магнію комплекси

винно-червоного кольору, менш міцні, чим комплекси цих металів із трилоном Б. При титруванні проби води трилоном Б червоно-фіолетові комплекси Ca^{2+} і Mg^{2+} руйнуються і утворюються безбарвні комплекси цих металів із трилоном Б. Тому в точці еквівалентності, тобто коли всі наявні у розчині іони Ca^{2+} і Mg^{2+} пов'язані із трилоном Б, червоно-фіолетове забарвлення розчину переходить у синє (забарвлення вільного індикатора еріохрома чорного).

Дослід 1. Визначення твердості води

Реактиви та обладнання: амонійна буферна суміш ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$); 0,05 н розчин трилону-Б; еріхром чорний-Т; дистильована вода; бюретка; мірні піпетки (50 мл); мірні циліндри (10 мл); конічні колби для титрування.

Хід роботи

1.1. Визначення тимчасової твердості

Бюретку на 25 мл заповнити 0,1 н розчином HCl до поділки “нуль”. У конічну колбу на 250 мл влити відміряні циліндром 100 мл досліджуваної води і відтитрувати її в присутності 2-3 крапель метилоранжу до переходу жовтого забарвлення в жовтогаряче.

$$T_{\text{в.тим.}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}}; (\text{мг-екв/л})$$

1.2. Визначення загальної твердості

У конічну колбу на 250 мл відміряти піпеткою 20 мл аналізованої води. Додати 80 мл дистильованої води (циліндром), додати піпеткою 5 мл амонійного буферного розчину і 7-8 крапель розчину або ложечку твердого індикатора еріохрома чорного. Повільно при інтенсивному перемішуванні відтитрувати отриманий розчин 0,01 н трилоном Б до переходу червоно-фіолетового забарвлення в синє.

На підставі результатів титрування розрахувати загальну твердість води.

$$T_{\text{в.заг.}} = \frac{C_{\text{Тр.Б}} \cdot V_{\text{Тр.Б}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}}; (\text{мг-екв/л})$$

Дослід 2. Визначення кількості іонів Кальцію і Магнію у воді

Реактиви та обладнання: трилон Б (0,1 н, 0,05 н); NaOH (2 н); амонійна буферна суміш (NH₄OH + NH₄Cl); *індикатори:* хромоген чорний, мурексид (обидва у вигляді суміші з NaCl 1:50); 2 н розчин NaOH; дистильована вода; дистильована кип'ячена вода; наважки ґрунту по 50 г; колби для титрування на 250 мл (2-3 шт. на робоче місце), піпетка Мора на 50 мл, бюретка, лійка, мірна пробірка на 10 мл, шпатель.

Хід роботи

2.1. Визначення сумарного вмісту Кальцію і Магнію у воді

Промийте бюретку спочатку дистильованою водою, потім робочим розчином (3-5 мл) трилону Б. Заповніть бюретку робочим розчином (заповніть носик бюретки, не забудьте вийняти лійку!).

Промийте піпетку Мора дистильованою водою, потім розчином, який будете титрувати, у даному випадку це виданий вам зразок природної води.

У чисту, ополоснуту дистильованою водою колбу для титрування піпеткою Мора відміряйте аліквоту природної води об'ємом 50 мл, додайте 5 мл амонійної буферної суміші, а потім індикатор хромоген чорний (на кінчику шпателя). Індикатор додавайте потроху, до появи добре помітного, але не надто темного винно-червоного забарвлення.

Титруйте розчин у колбі робочим розчином трилону Б до зміни кольору індикатору з винно-червоного на синій. Для того, щоб колір розчину в колбі було краще видно, під колбу кладуть екран – клаптик білого паперу. Титрування повторіть тричі, кожного разу записуйте результат у лабораторний журнал. Якщо перший результат дуже (більше ніж на 0,2 мл) відрізняється від двох інших, його відкидають, а титрування повторюють ще раз.

За кінцевий результат приймають середнє значення трьох титрувань, знайдене з округленням до сотих. Отримавши його, обчисліть сумарний вміст Кальцію та Магнію (нормальність) у воді за основним законом титрування:

$$N_{\text{Ca+Mg}} = \frac{N_{\text{ТрилонуБ}} \cdot V_{\text{ТрилонуБ}}}{V_{\text{проби}}}$$

При обчисленні нормальності робочого розчину результат округлюють до 4-5 значущих цифр.

2.2. Визначення вмісту Кальцію у воді та обчислення

масової частки кожного з металів

У чисту, ополоснуту дистильованою водою колбу для титрування піпеткою Мора відміряйте аліквоту об'ємом 50 мл природної води, додайте 2,5 мл 2 н розчину NaOH, а потім індикатор мурексид (на кінчику шпателя). Індикатор додавайте потроху, до появи добре помітного, але не надто темного рожевого забарвлення.

Титруйте розчин у колбі робочим розчином трилону Б до зміни кольору індикатору з рожевого на синьо-фіолетовий. Для того, щоб колір розчину в колбі було краще видно, під колбу кладуть екран – клаптик білого паперу. Титрування повторіть тричі, кожного разу записуйте результат у лабораторний журнал. Якщо перший результат дуже (більше ніж на 0,2 мл) відрізняється від двох інших, його відкидають, а титрування повторюють ще раз.

За кінцевий результат приймають середнє значення трьох титрувань, знайдене з округленням до сотих. Отримавши його, обчисліть вміст Кальцію у воді за основним законом титрування:

$$N_{Ca} = \frac{N_{\text{ТрилонуБ}} \cdot V_{\text{ТрилонуБ}}}{V_{\text{проби}}}$$

При обчисленні нормальності результат округлюють до 4-5 значущих цифр.

Знайдіть вміст Магнію у пробі води як різницю: $N_{Mg} = N_{Ca+Mg} - N_{Ca}$. За отриманими даними знайдіть масу Кальцію та масу Магнію в міліграмах, що міститься в 1 літрі води, а також масові частки Кальцію та Магнію у воді, прийнявши густину води рівною 1 г/мл.

2.3. Визначення вмісту Кальцію і Магнію у водній ґрунтовій витяжці

Приготування водної ґрунтової витяжки

Візьміть 50 г подрібненого і просіяного крізь решето ґрунту, перенесіть у конічну колбу на 750 мл, долийте 500 мл кип'яченої дистильованої води, закрийте пробкою і струшуйте протягом 3 хв. Профільтруйте водну витяжку

крізь згорчатий фільтр. Якщо фільтрат буде каламутним, то необхідно повторити фільтрування крізь згорчатий фільтр більшої щільності (“синя стрічка”).

Визначення сумарної кількості іонів Кальцію та Магнію

50 мл ґрунтової витяжки перенесіть мірною піпеткою у колбу для титрування, долейте 5 мл амонійної буферної суміші. Внесіть на кінчику шпателя 20-30 мг індикатору хромогену чорного, перемішайте. Далі титруйте 0,05 н розчином комплексона III (трилон Б) до переходу винно-червоного кольору суміші у синій. Титрування повторіть тричі.

Сумарну масу (мг) Кальцію та Магнію $m(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ в 1000 мл ґрунтової витяжки або в 100 г ґрунту розрахуйте за формулою:

$$m(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = \frac{C_{\text{Гр.Б}} \cdot V_{\text{Гр.Б}} \cdot 1000}{V_{\text{Витяжки}}}$$

де $V_{\text{Витяжки}}$ - об'єм водної витяжки, яку беруть для визначення, мл.

Визначення вмісту Магнію

50 мл ґрунтової витяжки перенесіть піпеткою в колбу для титрування, долейте 2,5 мл розчину NaOH, внесіть на кінчику шпателя 30-40 мг суміші індикатора мурексиду з натрій хлоридом. Далі повільно відтитруйте суміш 0,05 н розчину комплексону III до переходу рожевого кольору у синьо-фіолетовий, який не зникає протягом 3 хв. Титрування повторіть тричі. Кількість Кальцію в 100 г ґрунту розрахуйте за формулою, що наведена вище.

Масу Магнію обчисліть за формулою:

$$m(\text{Mg}^{2+}) = m(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - m(\text{Ca}^{2+})$$

Контрольні запитання

1. Особливості комплексонометричного титрування.
2. Механізм дії металоіндикаторів.
3. Які сполуки називають комплексонами, наведіть приклади.
4. Розрахунки у комплексонометричному титруванні.
5. Наведіть приклади використання комплексонометрії.
6. Що таке твердість води? Як її визначають?
7. Як визначити сумарну кількість Ca^{2+} та Mg^{2+} у ґрунтовій витяжці?

СТАТИСТИЧНА ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАТІВ АНАЛІТИЧНИХ ВИМІРЮВАНЬ

Під час проведення хімічного аналізу не обмежуються одиничним визначенням, а виконують, як правило, декілька паралельних визначень для одного й того ж зразка за однакових умов. Середній результат паралельних визначень називається результатом аналізу і позначається x . Відхилення результату аналітичного визначення від істинного значення (μ) вимірюваної величини називається похибкою визначення.

За характером та походженням похибки поділяють на три групи:

1) *промахи* – це грубі похибки, які значно змінюють результат аналізу. Причиною промахів є порушення методики аналізу, некомпетентність аналітика та недбалість у роботі. Промахи практично не можливо виправити;

2) *випадкові похибки* – невизначені за знаком і величиною і практично не передбачені. Ці похибки можуть бути компенсовані додатковим числом паралельних визначень. Випадкові похибки впливають на відтворюваність аналітичного визначення. Відтворюваність характеризує ступінь наближення результатів одиничних визначень або ж відхилення окремих результатів відносно середнього арифметичного. Відтворюваність встановлюють за допомогою статистичної обробки результатів визначень;

3) *систематичні похибки* – постійні за знаком і приблизно однакові за величиною. Ці похибки можуть бути передбачені і попереджені за допомогою порівняння результатів аналізу кількома різними методами, використанням стандартних зразків (еталонів).

Для встановлення похибки визначення (вимірювання) розраховують *абсолютну і відносну похибку визначення (вимірювання)*.

Абсолютною похибкою визначення називають відхилення результату аналітичного визначення від істинного значення вимірюваної величини:

$$\Delta x_i = x_i - \mu, \text{ або } \Delta x = x - \mu.$$

Абсолютна похибка має знак і одиниці вимірювання величини x .

Відотною похибкою визначення називають відношення абсолютної похибки до істинного значення вимірюваної величини:

$$\pm \frac{\Delta}{\mu} \cdot 100\%$$

Відносна похибка не має знака.

Виходячи з основної мети хімічного аналізу – одержання результату максимально наближеного до істинного значення, для оцінки точності аналізу та відтворюваності результатів визначення виконують статистичну обробку результатів. Для цього розраховують такі показники:

1. *Середнє арифметичне* (\bar{x}) – *середнє арифметичне значень вибірки* (n).

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

де x_i – результат одиничного вимірювання (визначення);

n - вибірка (число паралельних вимірювань, визначень).

Якщо число n приймає великі значення, тоді $\bar{x} > \mu$, тобто середнє арифметичне є деяким наближенням до істинного значення.

2. *Стандартне відхилення окремого визначення* (S), яке характеризує розсіювання (дисперсію) результатів у вибірці. Стандартне відхилення має ту ж розмірність, що й \bar{x} :

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}$$

3. *Стандартне відхилення середнього арифметичного* ($S_{\bar{x}}$), яке оцінює відтворюваність результатів аналізу:

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$$

4. *Інтервал довірчих значень* дає оцінку точності методу і правильності результатів аналізу за умови відсутності систематичної похибки. Він вказує, в яких межах найбільш імовірна відповідність середнього значення \bar{x} істинному μ . Інтервал довірчих значень визначається кривою t – розподілу Стюдента і обчислюється за формулою:

$$\Delta = t_{p,n} S_{\bar{x}}$$

де $S_{\bar{x}}$ – стандартне відхилення середнього,

$t_{p,n}$ – коефіцієнт Стюдента при довірчій імовірності P у залежності від кількості визначень n. Значення коефіцієнтів Стюдента при різних P і n містять довідники (див. додатки, табл. 2);

Δ – найбільш імовірна похибка аналізу при обраній довірчій імовірності. Чим більше число паралельних визначень n , тим менший довірчий інтервал і вища точність аналізу.

Довірча ймовірність P показує ймовірність попадання результатів у заданий інтервал. Інтервал довірчих значень, як правило, розраховують при $P = 0,95$.

Таким чином, істинне значення (найбільш імовірне значення) вимірюваної величини знаходиться в довірчому інтервалі:

$$\mu = \bar{x} \pm \Delta$$

Доцільно розрахувати відносну похибку визначення:

$$S_r = \pm \frac{\Delta}{\bar{x}} \cdot 100\%$$

яка відображає відтворюваність результатів вимірювання. Для одержання правильних (надійних) результатів аналізу встановлюють статистичну достовірність середнього значення \bar{x} , для чого необхідно визначити сумнівні результати, отримані внаслідок грубої помилки. Для виявлення сумнівного результату, якщо $3 < n < 10$, використовують Q-критерій:

$$Q = \frac{x_1 - x_2}{R}$$

де x_1 - значення, яке викликає сумнів;

x_2 - сусіднє з ним значення;

R - розмах варіювання, $R = x_{\max} - x_{\min}$.

Розраховану величину порівнюють із табличним значенням $Q(P, n)$ (див. додатки, табл. 3). Якщо $Q > Q(P, n)$, то це вказує на наявність грубої помилки, і сумнівний результат не беруть до уваги у статистичних розрахунках.

Для зменшення похибок аналітичних вимірювань доцільно застосовувати статистичну обробку, обчислювати середнє арифметичне й оцінювати відтворюваність результатів аналізу.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №9

Побудова градуовального графіка методом найменших квадратів

Мета роботи: закріплення теоретичних знань та опрацювання практичних навичок побудови градуовальних графіків методом найменших квадратів.

Реактиви та обладнання: міліметровий папір, калькулятор.

Задача: У зразку пшениці визначали концентрацію рибофлавіну (вітамін В₂) шляхом вимірювання інтенсивності флуоресценції витяжки у 5%-вій оцтовій кислоті. Для побудови градуовальної залежності були виміряні інтенсивності флуоресценції серії стандартних розчинів рибофлавіну. За отриманими даними методом найменших квадратів розрахуйте параметри прямолінійної градуовальної залежності і визначте концентрацію рибофлавіну у розчині зразка, якщо інтенсивність його флуоресценції дорівнює 15,4.

Хід роботи

Для побудови градуовального графіка необхідно заповнити таблицю. Рівняння градуовального графіка має вигляд $y = bx + a$.

$$b = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum(x_i - \bar{x})^2} = \frac{\sum x_i y_i - ((\sum x_i \sum y_i) / n)}{\sum x_i^2 - ((\sum x_i)^2 / n)}$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} =$$

Для побудови градуовального графіка достатньо два будь-яких значення x , які знаходяться далеко один від одного, розрахувати відповідні їм значення y і провести пряму через ці точки.

Концентрація рибофлавіну, мкг/мл, x_i	Інтенсивність флуоресценції, y_i	x_i^2	$x_i y_i$	y_i^2
0,000	0,00			
0,100	5,8			
0,200	12,2			
0,400	22,3			
0,800	43,3			
$\sum x_i =$	$\sum y_i =$	$\sum x_i^2 =$	$\sum x_i y_i =$	$\sum y_i^2 =$
$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} =$	$\bar{y} = \frac{\sum y_i}{n} =$			
$(\sum x_i)^2 =$	$(\sum y_i)^2 =$			

Розрахуйте коефіцієнт детермінації r^2 , r - коефіцієнт кореляції Пірсона:

$$r = \frac{\sum x_i y_i - n\bar{x}\bar{y}}{\sqrt{(\sum x_i^2 - n\bar{x}^2)(\sum y_i^2 - n\bar{y}^2)}}$$

Розрахунок стандартних відхилень кутового коефіцієнта b (S_b) і вільного члену a (S_a):

1. Стандартне відхилення відносно лінії регресії:

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum (y_i - (bx_i + a))^2}{N - 2}} = \sqrt{\frac{(\sum y_i^2 - (\sum y_i)^2 / N) - b^2(\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 / N)}{N - 2}}$$

2. Стандартне відхилення кутового коефіцієнта b (S_b):

$$S_b = \sqrt{\frac{S_y^2}{\sum (\bar{x} - x_i)^2}} = \sqrt{\frac{S_y^2}{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 / N}}$$

3. Стандартне відхилення вільного члену a (S_a):

$$S_a = S_y \sqrt{\frac{S_y \sum x_y^2}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} = S_y \sqrt{\frac{1}{N - (\sum x_i)^2 / \sum x_i^2}}$$

Запишіть рівняння градуовального графіка виходячи із формули:

$$y = (b \pm S_b)x + (a \pm S_a)$$

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №10

Статистична обробка експерименту.

Представлення результатів аналізу

Мета роботи: закріплення теоретичних знань та опрацювання практичних навичок статистичної обробки експерименту та представлення результатів аналізу.

Реактиви та обладнання: калькулятор.

Задача: отримайте у викладача номер варіанту лабораторної роботи.

Варіант 1

В апельсиновому соці із свіжих фруктів визначали концентрацію аскорбінової кислоти (вітамін С) шляхом вимірювання оптичної густини (спектрофотометрія) забарвлених розчинів після взаємодії її з 18-молібдодифосфатом у присутності іонів бісмуту(III). За градуовальним графіком отримали серію концентрацій аскорбінової кислоти, мг/100 мл: 52,4; 56,4; 51; 53; 57.

Варіант 2

У лимонному соці із свіжих фруктів визначали концентрацію аскорбінової кислоти (вітамін С) шляхом вимірювання оптичної густини (спектрофо-

тометрія) забарвлених розчинів після взаємодії її з 18-молібдодифосфатом у присутності іонів бісмуту(III). За градувальним графіком отримали серію концентрацій аскорбінової кислоти, мг/100 мл: 56,9; 54,6; 56,9; 55,0; 58.

Варіант 3

В апельсиновому соці «Sandora» визначали концентрацію аскорбінової кислоти (вітамін С) шляхом вимірювання оптичної густини (спектрофотометрія) забарвлених розчинів після взаємодії її з 18-молібдодифосфатом у присутності іонів бісмуту(III). За градувальним графіком отримали серію концентрацій аскорбінової кислоти, мг/100мл: 27,6; 28,9; 29,0; 26,8; 26,0.

Варіант 4

У соці лимонний нектар «Sandora» визначали концентрацію аскорбінової кислоти (вітамін С) шляхом вимірювання оптичної густини (спектрофотометрія) забарвлених розчинів після взаємодії її з 18-молібдодифосфатом у присутності іонів бісмуту(III). За градувальним графіком отримали серію концентрацій аскорбінової кислоти, мг/100мл: 8,8; 8,6; 8,3; 8,6; 8,7.

Хід роботи

Користуючись формулами на стор. 105-106 розрахувати:

- 1) середнє значення концентрації аскорбінової кислоти;
- 2) стандартне відхилення середнього арифметичного;
- 3) інтервал довірчих значень;
- 4) відносне стандартне відхилення.
- 5) За Q-тестом виявіть наявність грубих промахів у даній серії.
- 6) Знайдіть максимальне і мінімальне значення концентрації аскорбінової кислоти, які можна вважати грубими промахи.

Заповніть таблицю:

x_i	\bar{x}	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	$\sum (x_i - \bar{x})^2$	$S_{\bar{x}}$	Δ	S_r

ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ

Кондуктометрія

Кондуктометричний метод заснований на вимірюванні електропровідності розчину.

Цей метод дозволяє проводити титрування забарвлених і каламутних розчинів. За допомогою кондуктометричного титрування можна провести з достатньо високою точністю аналіз суміші речовин (наприклад, кислот). Метод дозволяє з більшою точністю фіксувати точку еквівалентності при визначенні слабких кислот і слабких основ. Кондуктометричний аналіз застосовують при дослідженні матеріалів, барвників, латексів, дубильних речовин, у технологічному контролі харчових виробництв, зокрема у виробництві цукру. Так, наприклад, при випаровуванні цукрового сиропу у вакуумному апараті до 80%-вого вмісту в ньому сухих речовин електропровідність сиропу зменшується в 4 рази, оскільки зростає в'язкість розчину. Це дає можливість застосовувати кондуктометричний метод для автоматичного контролю випаровування цукрових розчинів. На вимірюванні електропровідності розчинів ґрунтується кондуктометричний метод визначення вологості зерна за допомогою приладів вологомірів. Відповідну кількість зерна вносять у спеціальну посудину між двома електродами і за допомогою містка Кольрауша вимірюють опір цієї проби. Чим вологіше зерно, тим менший опір воно має. Для кожного виду зерна визначають залежність між електропровідністю і вмістом води в зерні, тобто будують калібрувальні графіки. Як правило, шкала приладу градується в масових частках відсотка для даного виду зерна. Цей метод є дуже простим і експресним.

Залежність питомої та еквівалентної електропровідності від концентрації розчину електроліту досить складна. Ця обставина обмежує застосування кондуктометрії як прямого фізико-хімічного методу безпосереднього визначення концентрації речовини за зміною її електропровідності. Цей метод використовується під час спеціального автоматичного контролю при аналізі електролітів, концентрація яких змінюється в незначних межах.

Широкого застосування набуло *кондуктометричне титрування* – метод аналізу, в якому точка еквівалентності фіксується за зміною електропровідності розчину. При титруванні розчину одного електроліту стандартним розчином іншого, протікають хімічні реакції між іонами, в результаті чого можуть утворюватись слабоіонізовані або малорозчинні сполуки. Протікання подібних реакцій призводить до зміни електропровідності розчину, яку можна використати для встановлення точки еквівалентності.

Для кількісного визначення речовин методом кондуктометричного титрування використовують реакції кислотно-основної взаємодії та реакції осадження. Наприклад, при титруванні хлоридної кислоти лугом електропровідність розчину поступово зменшується, що зумовлено зв'язуванням сильно рухливих іонів H^+ у слабоіонізовану сполуку – воду. У точці еквівалентності електропровідність буде найменшою, оскільки електропровідність натрій хлориду значно нижча від електропровідності хлоридної кислоти. Кожна зайва крапля титранту після точки еквівалентності, призводить знову до різкого підвищення електропровідності розчину вже за рахунок надлишку досить рухливих іонів OH^- .

Якщо на вісі ординат відкласти електропровідність розчину (κ), а на вісі абсцис – об'єм доданого розчину лугу, в мл, то одержимо криву кондуктометричного титрування сильної кислоти лугом (рис. 20, а). Точка згину кривої є точкою еквівалентності.

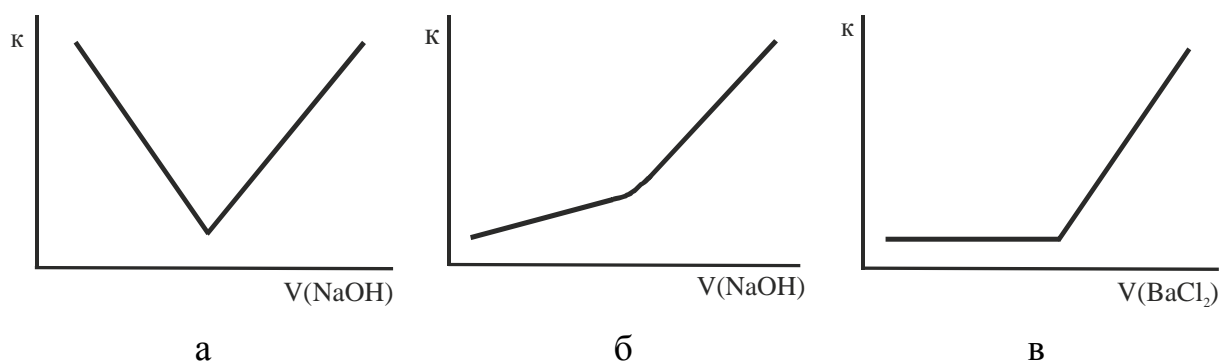


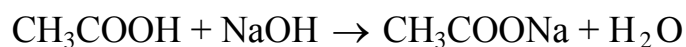
Рис. 20. Вигляд кривих кондуктометричного титрування:

а – сильної кислоти сильною основою;

б – слабкої кислоти сильною основою;

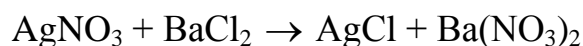
в – титрування методом осадження

У випадку титрування слабкої, наприклад, оцтової кислоти, сильною основою, з додаванням розчину лугу концентрація оцтової кислоти в розчині поступово зменшується. Але, оскільки в результаті протікання реакції:



утворена сіль – натрій ацетат, має вищу електропровідність, ніж оцтова кислота, то при додаванні лугу електропровідність розчину до точки еквівалентності повільно зростає (рис. 20, б). Різке зростання величини електропровідності після точки еквівалентності обумовлене надлишком лугу.

Використання реакції осадження розглянемо на прикладі титрування AgNO_3 розчином BaCl_2 (рис. 20, в):



До точки еквівалентності в розчині проходить зміна йону Ag^+ ($l = 54$) на іон Ba^{2+} ($l = 55$). Оскільки рухливість цих іонів практично однакова, то електропровідність розчину залишається сталою. Після точки еквівалентності додавання надлишку BaCl_2 призводить до різкого збільшення електропровідності.

Метод кондуктометричного титрування має обмежене застосування внаслідок низької селективності. Електропровідність розчину залежить від концентрації всіх іонів, які знаходяться в системі, і визначення потрібного йону у присутності інших може бути недостатньо точним. Ці та інші недоліки методу, що викликані зміною електропровідності розчинів внаслідок випадання твердих частинок при титруванні за методом осадження, можуть бути значно усунуті за рахунок використання сучасного методу – високочастотного титрування.

У високочастотному титруванні розчин піддають дії електричного струму високої частоти. Точка еквівалентності у високочастотному титруванні визначається графічно. На вісі ординат відкладають величину струму, що проходить через чарунку, а на вісі абсцис – об'єм розчину реагенту.

Високочастотне титрування має деякі переваги порівняно з кондуктометричним, а саме:

1) відсутній безпосередній контакт металевих електродів з розчином, що запобігає поляризації електродів, а також дає можливість працювати в агресивних середовищах;

- 2) високочастотне титрування дозволяє здійснювати визначення в присутності різних емульсій (масел, смол);
- 3) титруванню не заважає виділення осаду при використанні реакцій осадження;
- 4) титрування можна проводити в неводних середовищах.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №11

Кондуктометричне титрування

Мета роботи: вивчити принципи кондуктометрії, засвоїти кондуктометричне титрування як метод аналізу, дослідити принципи аналізу сильних кислот та основ, слабких кислот та основ методом кондуктометричного титрування, визначити концентрацію кислоти в розчині.

Реактиви та обладнання: розчин кислоти для дослідження, 0,1 н розчин NaOH, дистильована вода; скляний стакан 100 мл, бюретка, конічна колба, кондуктометр (або посудина Ареніуса та реохордний міст), піпетка Мора 10 мл, груша гумова.

Хід роботи

Робота з кондуктометром ОК-104

Конструкція приладу. Кондуктометр ОК-104 - комбінований прилад для вимірювання рН та електропровідності розчинів. Прилад у комплекті для вимірювання електропровідності зображено на рис. 21.

Прилад складається з вимірювального блоку (1) та з'єднаного з ним кондуктометричного датчика (2).

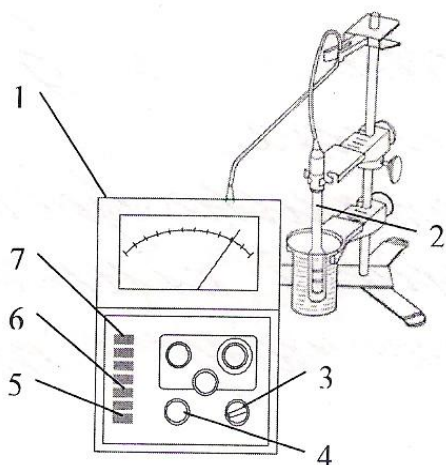


Рис. 21. Кондуктометр ОК-104

В нижній розширеній частині кондуктометричного датчика видно три кільцевих електроди чорного кольору.

В процесі вимірювання всі три електроди повинні бути опущені у розчин.

В неробочому стані датчик зберігається чисто вимитим і висушеним. Спеціальної підготовки до роботи датчик не потребує.

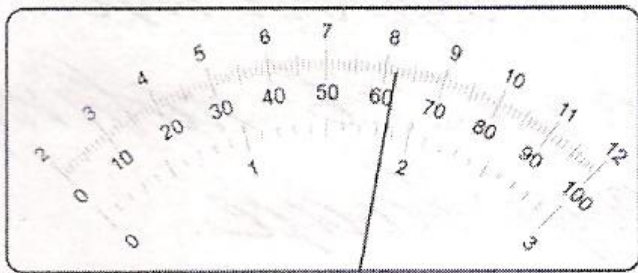


Рис. 22. Шкала кондуктометра

Шкали приладу (рис. 22) проградуєвані у $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ($\text{См}/\text{см}$). Так як електропровідність розчинів змінюється в широких межах, в приладі забезпечена можливість зміни чутливості.

Підбір чутливості проводиться ручкою перемикача діапазонів виміру (3). Позначка μ на шкалі перемикача діапазонів означає префікс мікро-, а позначка m - префікс мілі-, тобто множники 10^{-6} і 10^{-3} відповідно. Цифра, на яку вказує ручка перемикача діапазонів відповідає максимальному відхиленню стрілки приладу. Якщо перемикач встановлено на цифру, кратну трьом, то відлік роблять за нижньою шкалою приладу (від 0 до 3), в інших випадках – за верхньою шкалою (від 0 до 100).

Запис результатів вимірювання

Приклад для зчитування результату зі шкали кондуктометра показано на рис. 22. Якщо перемикач діапазонів стоїть у позиції 10μ , то прилад показує питому електропровідність рівну $6,2\cdot 10^{-6} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$. Якщо при тому ж положенні стрілки перемикач діапазонів стоїть у положенні $30m$, то електропровідність дорівнює $18,5\cdot 10^{-3}$ або ж $1,85\cdot 10^{-2} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$.

Вимірювання електропровідності

1. Встановити ручку перемикача діапазонів виміру (3) в крайню за годинниковою стрілкою позицію ($100m$), яка відповідає найменшій чутливості приладу.
2. Натиснути кнопку (7) – χ .
3. Відпустити кнопку (6) Cal, якщо вона натиснута.
4. Ополоснути датчик приладу (2) спочатку дистильованою водою, потім розчином, електропровідність якого буде вимірюватись.
5. Опустити датчик у посудину з розчином як показано на рис. 21, прослідкувати, щоб усі три електрода датчика були занурені у розчин.
6. Увімкнути кондуктометр кнопкою (5) ON.

7. Повертаючи перемикач діапазонів (3) проти годинникової стрілки вибрати оптимальну чутливість (діапазон виміру), так, щоб стрілка приладу не зашкалювала, але знаходилась правіше поділки 30 при відліку по верхній шкалі (діапазони, не кратні трьом) або правіше поділки 1 при відліку по нижній шкалі (діапазони, кратні трьом).

8. Натиснути кнопку (6) Cal і повертаючи ручку калібрування (4) виставити стрілку приладу на крайню праву точку шкали.

9. Відпустити кнопку (6) Cal і через 30 секунд записати значення електропровідності.

10. Вийняти датчик приладу з розчину, промити його дистильованою водою.

Кондуктометричне титрування

Для досліду береться кислота за вказівкою викладача (оцтова). Аліквоту підготовленого на попередньому етапі розчину кислоти об'ємом 10 мл помістити в стакан об'ємом 150-200 мл і розбавити дистильованою водою приблизно до половини об'єму. До одержаного розчину додати з бюретки 5,0 мл 0,1 н розчину NaOH, опустити в нього магніт, помістити стакан на магнітну мішалку і перемішувати протягом 5 секунд. Користуючись інструкцією до кондуктометра, виміряти питому електропровідність отриманого розчину, результати занести в таблицю.

Далі додавати в стакан з бюретки по 1 мл 0,1 н розчину NaOH і кожного разу вимірювати електропровідність розчину в тому ж порядку. Так провести 15 вимірів, кожного разу записуючи результат в таблицю.

V	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
χ											

Обробка результатів

За одержаними даними будують графік у координатах електропровідність – об'єм титранту (рис. 20, б). Точку еквівалентності визначають за різким перегином кривої кондуктометричного титрування. Для точного визначення бажано обчислити параметри прямих до і після точки еквівалентності

за методом найменших квадратів (використати 5 точок для кожної прямої), а точку еквівалентності знайти за системою рівнянь, наприклад:

$$\begin{cases} y = -0,2087x + 2,534 \\ y = 0,1899x - 1,4702 \end{cases}$$

Розв'язуючи систему одержуємо $x = 10,05$.

За об'ємом титранту та його концентрацією визначають нормальність розчину оцтової кислоти.

Контрольні запитання

1. Дати визначення питомої електропровідності розчину. Як залежить питома електропровідність від концентрації електроліту?
2. Від яких факторів залежить електропровідність розчину?
3. Який вигляд має кондуктометрична крива при титруванні сильної кислоти, слабкої кислоти, методом осаджувального титрування? Поясніть відмінність.
4. Чому пряма кондуктометрія має відносно низьку селективність?
5. Застосування кондуктометричного методу для дослідження забарвлених та каламутних розчинів.
6. Кондуктометричний контроль технологічного процесу у виробництві цукру.
7. Як визначити вологість зерна за допомогою кондуктометричного методу?

Електрохімічні методи аналізу. Потенціометрія

Метод ґрунтується на вимірюванні різниці потенціалів, яка виникає між індикаторним і стандартним електродами, зануреними в розчин, який аналізують. Потенціал індикаторного електроду залежить від концентрації речовини в розчині, від співвідношення концентрацій редокс-пар, їхньої природи, температури та інших факторів.

Значення реального рівноважного потенціалу для металічного електроду або для редокс-пар визначають за рівнянням Нернста:

$$E = E^0 + \frac{2,303RT}{nF} \lg \frac{C_{\text{окисн}}^a}{C_{\text{відн}}^b}$$

При $T = 273 + 25^\circ\text{C} = 298\text{K}$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{окисн}}^a}{C_{\text{відн}}^b}$$

де: E^0 – стандартний потенціал редокс-пари;

n – число електронів, яке передається під час реакції;

$C_{\text{окисн}}^a$, $C_{\text{відн}}^b$ – концентрації окисненої і відновленої форм речовин відповідно в ступенях їхніх стехіометричних коефіцієнтів;

R – універсальна газова стала;

F – стала Фарадея.

Якщо одна з форм (окиснена чи відновлена) являє собою тверду або газоподібну фазу, то в рівняння Нернста підставляють тільки концентрації розчинених форм.

Потенціометричні вимірювання проводять за допомогою потенціометрів у комірці типа гальванічного елементу. У комірку, в якій розміщують розчин для дослідження, занурюють два електроди – індикаторний і стандартний (електрод порівняння).

На практиці часто виникає потреба у визначенні кислотності розчинів (рН розчину). Для цього використовують електроди, оборотні до концентрації іонів Гідрогену. Найбільш вживаним електродом цього типу є скляний електрод. Як електроди порівняння в потенціометрії використовують

ють каломельний і хлорид-срібний електроди, які мають сталі значення потенціалу.

Потенціометрія використовується для кількісних визначень речовин шляхом прямих вимірювань потенціалу індикаторного електрода (визначення рН, рNa, рCl і т.д.) і потенціометричним титруванням.

У реакціях осадження та комплексоутворення як індикаторні електроди використовують електроди, потенціал яких залежить від концентрації іонів, що беруть участь у реакції осадження чи комплексоутворення. Наприклад, для визначення Аргентуму потенціометричним методом можна використати срібний електрод. Його ж можна використовувати для визначення іонів, що дають з іонами Аргентуму малорозчинні осади або стійкі комплексні сполуки.

У реакціях окиснення-відновлення як індикаторні електроди використовують індиферентні стосовно до іону, що визначається, метали – платину, золото, паладій і т. ін. Індикаторні електроди не беруть участі в окисно-відновній реакції, вони є переносниками електронів і служать лише для вимірювання величини потенціалу даної окисно-відновної пари, стосовно до стандартного електроду. Наприклад, якщо при окисно-відновному титруванні іонів двовалентного Феруму калій бихроматом, в титрований розчин опустити платиновий електрод і з'єднати його з електродом порівняння, то до точки еквівалентності платиновий електрод буде фіксувати зміну величини потенціалу системи $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, а після точки еквівалентності – величину потенціалу системи $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$.

Останнім часом широко застосовуються так звані *мембранні електроди*, що являють собою тонку мембрану, здатну реагувати на зміну концентрації певних іонів у розчині. Підбираючи відповідний матеріал мембран, можна виготовляти селективні електроди до окремих іонів. До мембранних електродів належить також широко вживаний скляний електрод.

Металічні та мембранні електроди застосовують як у прямому потенціометричному визначенні, так і в потенціометричному титруванні.

Метод непрямой потенціометрії (потенціометричне титрування)

Для здійснення потенціометричного титрування необхідно мати в розчині два електроди – *індикаторний електрод*, який реагує на зміну концентрації іона, що визначається, і *електрод порівняння*, індіферентний стосовно до іона, що визначається. Вибір індикаторного електрода у потенціометричному титруванні визначається типом реакції, а також природою даного іона.

Потенціометричне титрування – це об'ємно-аналітичний метод аналізу, точку еквівалентності в якому фіксують за різким стрибком потенціалу індикаторного електрода чи ЕРС (електрорушійна сила) гальванічного елемента. Потенціометричне титрування, як і титрування з індикатором, базується на різкій зміні концентрації іона, що визначається, поблизу точки еквівалентності при додаванні до розчину невеликої кількості титранту. Для здійснення титрування можна використати розглянуті вище індикаторні електроди: водневий, хінгідронтий, скляний, які є оборотними до іонів H^+ . Максимальна зміна величини потенціалу спостерігається поблизу точки еквівалентності, тому для її визначення використовують графічний спосіб.

На вісі абсцис відкладають об'єм доданого титрованого розчину, а на вісі ординат відповідне значення потенціалу електрода (рН) (рис. 23, а). Для точнішого визначення точки еквівалентності використовують диференціальний метод (рис. 23, б, в). За законом еквівалентів розраховують концентрацію розчину.

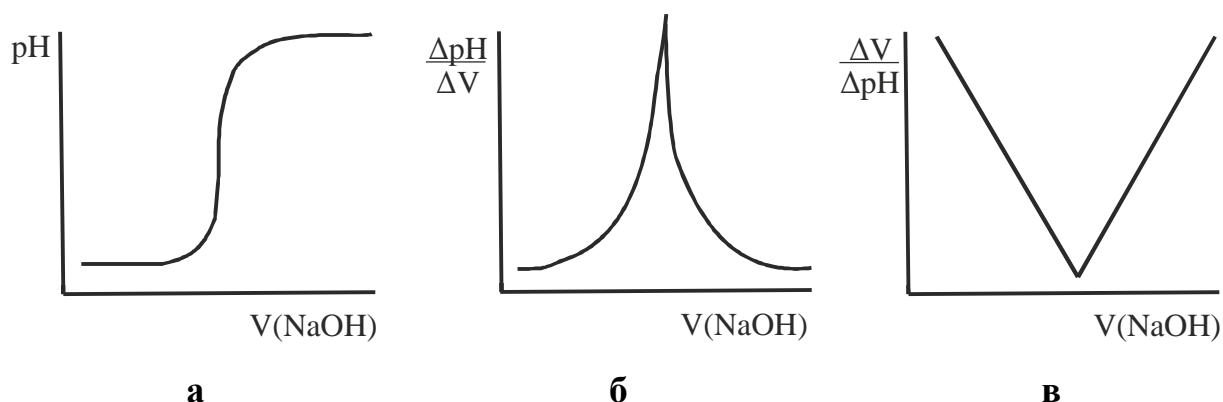


Рис. 23. Криві потенціометричного титрування:

а – інтегральна; б та в – диференційні

Метод потенціометричного титрування широко використовується для аналізу забарвлених і каламутних розчинів, де застосувати індикаторне титрування

неможливо.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №12

Потенціометричне титрування

Мета роботи: засвоїти на практиці потенціометричний метод аналізу, методом непрямої потенціометрії (потенціометричне титрування) визначити концентрації двох кислот (сильної та слабкої) у суміші.

Реактиви та обладнання: розчин суміші кислот для дослідження, 0,1 н розчин NaOH, дистильована вода; стакан об'ємом 100-150 мл, бюретка, лійка, рН-метр, магнітна мішалка, піпетка Мора 10 мл, груша гумова.

Хід роботи

Приготування розчину суміші кислот для аналізу

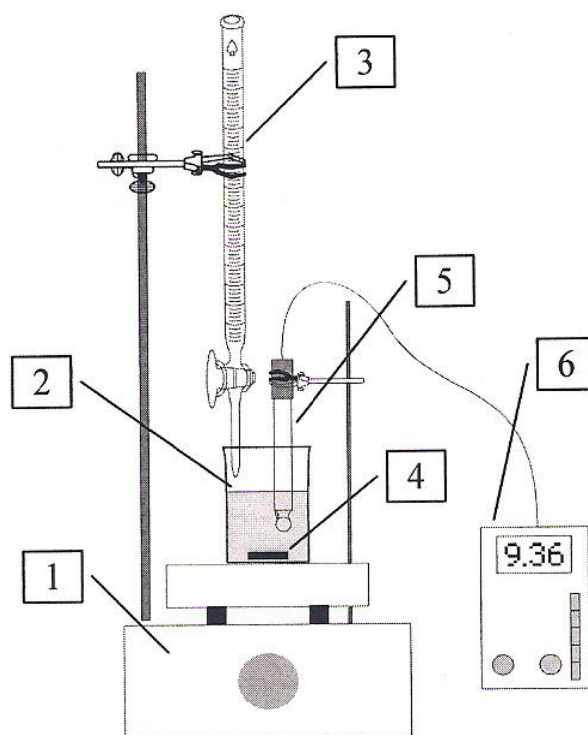
Для досліду береться розчин, що містить суміш хлоридної та оцтової кислот. При необхідності, за вказівкою викладача, розчин слід розвести в мірній колбі до сумарного вмісту кислот 0,1-0,2 моль-екв/л.

Обладнання для потенціометричного титрування

Прилад для потенціометричного титрування показаний на рис. 24. До нього входить *магнітна мішалка* (1), на столик якої встановлено *хімічний стакан* для розчину (2).

В стакан поміщають *магніт* (4) для перемішування розчину, який при вмиканні магнітної мішалки обертається. Швидкість обертання магніту можна регулювати (в залежності від моделі магнітної мішалки).

Над стаканом розміщена *бюретка* з розчином титранту (3). У стакан з розчином, який аналізують, опускають *електроди* (5) *рН-метра* або *іономіра* (6), таким чином, щоб магніт (4) в процесі



обертання не міг ці електроди пошко-
дити.

**Рис. 24. Прилад для
потенціометричного титрування**

Порядок роботи

У хімічний стакан об'ємом 100 мл помістити магніт магнітної мішалки і налити дистильованої води, так, щоб в розчин можна було занурити електроди і вони були вище рівня магніту мішалки на 5-10 мм. Аліквоту підготовленого на попередньому етапі розчину кислоти об'ємом 10 мл перенести у той же стакан і поставити його на столик мішалки. Увімкнути мішалку і при необхідності відрегулювати обороти магніту, після чого вимкнути її до початку титрування. Над стаканом з розчином помістити завчасно підготовлену бюретку з розчином титранту (*носик бюретки повинен бути заповнений розчином, рівень розчину в бюретці встановити на нуль*). Бюретку встановлюють так, щоб при доливанні титранту рівень розчину в стакані не досяг носика.

У стакан з розчином помістити індикаторний та порівняльний електроди рН-метра (в ряді сучасних конструкцій вони для зручності об'єднані в один комбінований електрод). Увімкнути рН-метр і дати йому прогрітись до стабілізації показань. Увімкнути магнітну мішалку.

До розчину в стакані додавати з бюретки по 0,5 мл 0,1 н розчину NaOH при увімкненій магнітній мішалці. Після додавання кожної порції розчину дочекатись стабілізації показань рН-метра і записати об'єм титранту і рН в таблицю:

V																		
pH																		
ΔpH																		
ΔV																		
$\frac{\Delta pH}{\Delta V}$																		
$\frac{\Delta V}{\Delta pH}$																		

При наближенні до точки еквівалентності різниця рН в послідовних вимірюваннях зростає, а після проходження точки еквівалентності знову змен-

шується. Титрування закінчують через 2-3 мл після точки еквівалентності. За одержаними даними для другого досліду обчислюють величини $\Delta pH/\Delta V$ та $V_{сер.}$ для інтервалу ΔV , а далі *на міліметровому папері* будують три графіки: інтегральну та диференціальну криві титрування та криву Грана (криву в координатах $(\Delta V/\Delta pH) - V$, див. рис. 23). При побудові диференційної кривої і кривої Грана використовують не всі точки, а в межах $\pm 2,5$ мл від точки еквівалентності. Приклади побудови графіків наведені на рис. 23.

За точне значення еквівалентного об'єму приймають об'єм, що відповідає максимуму на диференціальній кривій титрування. Найкраще знаходити точку еквівалентності за кривою Грана. Для цього проводять дві прямих лінії по точках, що знаходяться ліворуч і праворуч від точки еквівалентності. Абсциса точки перетину цих прямих і є точкою еквівалентності. Для підвищення точності прямі можна провести за методом найменших квадратів. Знайти рівняння $y = a_0 + a_1x$ для кожної прямої ($y - \Delta V/\Delta pH$, $x - V_{сер.}$), прирівняти їх праві частини і з отриманого рівняння знайти x . Це і буде об'єм, що відповідає точці еквівалентності. За знайденим об'ємом (у точці еквівалентності) розраховують концентрацію проаналізованого розчину стандартними методами.

Контрольні запитання

1. Що таке електродний потенціал, як він залежить від концентрації?
2. Який принцип лежить в основі потенціометричного методу аналізу?
3. Які електроди називають індикаторними і які електродами порівняння?
4. Які види потенціометрії використовуються в аналізі і на чому вони ґрунтуються?
5. Які електроди називають електродами порівняння і індикаторними електродами?
6. Які індикаторні електроди використовують в потенціометричному кислотно-основному, окисно-відновному, комплексонометричному та осаджувальному титруванні?
7. Який вид має крива потенціометричного титрування в інтегральній та

диференційній формі?

ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Рефрактометрія

Рефрактометрія базується на визначенні показника заломлення світла речовиною. Заломленням або рефракцією називають зміну напрямку прямолінійного поширення світла при переході його з одного середовища в інше. Показником заломлення n називають відношення синуса кута падіння променя світла α до синуса кута його заломлення β (рис. 25) при $n_2 > n_1$ для двох середовищ:

$$n = \sin\alpha / \sin\beta = n_2/n_1$$

Заломлення світла, так само як і поглинання, є наслідком взаємодії його з середовищем. Внаслідок взаємодії поля електромагнітних хвиль світла в атомах речовини, через яку проходить світло, виникають вимушені коливання електронів та ядер, що призводить до зміщення “центрів ваги” позитивного та негативного зарядів в атомах. Атоми стають диполями. Так відбувається поляризація атомів та молекул.

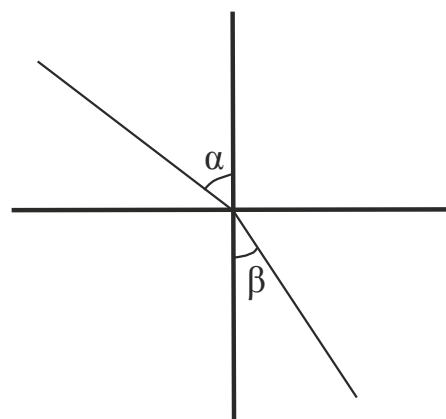


Рис. 25. Заломлення променя світла

Диполі генерують вторинні хвилі, взаємодія з якими світлової хвилі призводить до виникнення результуючої хвилі. Остання поширюється у речовині зі швидкістю, відмінною від швидкості світла в первинному середовищі, і дещо в іншому напрямку. Ці явища підлягають закону заломлення світла на межі розділу двох прозорих середовищ.

Поляризовані молекули здатні заломлювати світло. Величина показника заломлення залежить від природи речовини, її густини, довжини хвилі направленої світла, температури та тиску. Природа речовини визначає ступінь поляризованості молекул. Чим більша поляризованість, тим значніше заломлення світла. Саме на цій залежності базується рефрактометричний аналіз.

Показник заломлення даного середовища n_1 визначають за граничним кутом заломлення β . Коли кут падіння $\alpha = 90^\circ$ ($\sin\alpha = 1$) і відомий показник заломлення іншого середовища n_2 :

$$n_1 = n_2 \sin\beta$$

Показник заломлення розчину залежить від концентрації речовини. Рефрактометричне визначення проводять методом калібрувальних графіків, за таблицями показників заломлення і рефрактометричним фактором F . В останньому випадку концентрація розчину не повинна перевищувати 20%.

Рефрактометричний фактор F – різниця значень показників заломлення, яка відповідає одиниці концентрації розчину речовини. Рефрактометричний фактор F і концентрацію розчину за фактором C_x обчислюють за формулою:

$$F = \frac{n_2 - n_1}{C_2 - C_1} = \frac{\Delta n}{\Delta C}$$

$$n_x = n_o + F \cdot C_x; \quad C_x = (n_x - n_o) / F$$

де: n_2 – показник заломлення розчину з більшою концентрацією C_2 (відомою);

n_1 – показник заломлення розчину з меншою концентрацією C_1 (відомою);

n_x – показник заломлення розчинника.

Зміни температури та тиску призводять до зміни густини речовини, а зміна густини – до зміни показника заломлення. Тому була знайдена величина, пов'язана з показником заломлення, яка відображає внутрішню структуру речовини і не залежить від зовнішніх факторів. Такою величиною є *питома рефракція* r і *молярна рефракція* R_M (см³/моль):

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}, \quad \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$$

$$R_M = r \cdot M, \quad \text{см}^3/\text{моль}$$

де d – густина речовини; n – показник заломлення; M – молярна маса.

Як бачимо, величина молярної рефракції визначається тільки поляризованістю молекул, тобто природою речовини, і не залежить від зовнішніх умов (температури, тиску), а, отже, і агрегатного стану речовини. Для речовин у розчинах R_M обчислюють за формулою, яка враховує адитивність рефракції розчинів:

$$R_B = R_p N_p + R_M N_M,$$

де R_B – молярна рефракція розчину речовини;

R_p – молярна рефракція розчинника;

R_M – молярна рефракція речовини;

N_p – число молей розчинника;

N_m – число молей речовини у розчині.

Молярна рефракція речовини є адитивною величиною і дорівнює сумі рефракцій атомів або сумі рефракцій хімічних зв'язків.

Під час рефрактометричних вимірювань враховують вплив температури на значення показників заломлення і перерахунок проводять за формулою:

$$n_D^1 = n_D^{20} + (20^\circ - t) \cdot 0,0002$$

Молярна рефракція широко використовується для визначення чистоти та встановлення структури речовини, ідентифікації органічних речовин. Якщо визначити n та d невідомої органічної речовини, то за таблицею властивостей можна встановити природу цієї речовини. Якщо пізніше розрахувати молярну рефракцію за формулою:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d},$$

а також за сумою атомних рефракцій і рефракцій зв'язків, то збіг знайдених числових величин рефракцій служить підтвердженням висновків стосовно природи речовини.

Кількісний рефрактометричний аналіз базується на залежності показника заломлення від концентрації речовини в розчині. Наприклад, крива залежності показника заломлення розчину сахарози від концентрації сахарози має вигляд, представлений на рис. 26.

Рефрактометричний аналіз використовується для визначення зв'язаної води в різноманітних продуктах, які містять високомолекулярні речовини. Суть визначення зводиться до наступного: певну кількість продукту, наприклад крохмалю, поміщають на 20-30 хв. у водний розчин сахарози з відомою концентрацією.

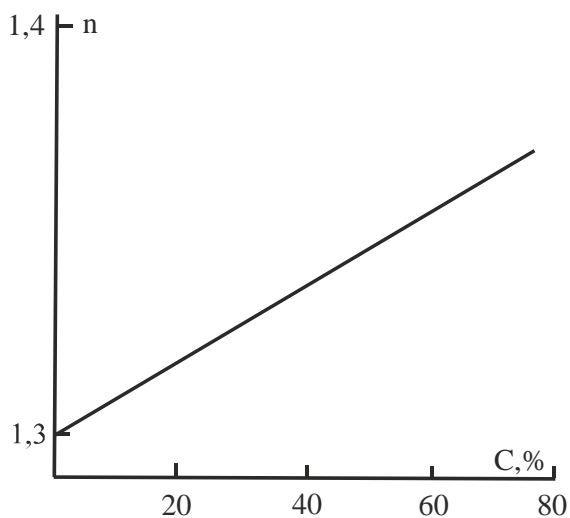


Рис. 26. Калібрувальний графік для визначення сахарози

Відбувається зв'язування води крохмалем, внаслідок чого концентрація сахарози в розчині збільшується. За величиною зміни концентрації сахарози та наважкою крохмалю розраховують кількість зв'язаної води.

Для проведення рефрактометричних визначень користуються приладами *рефрактометрами* та *інтерферометрами*.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 13

Рефрактометрія

Мета роботи: практичне ознайомлення з рефрактометричним методом аналізу; побудова калібрувального графіку для рефрактометричного визначення концентрації речовини та визначення її вмісту в контрольній пробі; визначення показників заломлення індивідуальних речовин та порівняння їх з табличними даними.

Реактиви та обладнання: розчини CaCl_2 , NaBr , KCl , KNO_3 з масовою часткою 10% (використовується один за вибором викладача); органічні речовини: бутанол, ізопропанол, пропанол, ізоаміловий спирт, складні ефіри (з наявних) або інші; дистильована вода; рефрактометр, м'яка тканина для протирки призми, пробірки 10 шт., мірна пробірка або мірний циліндр 10 мл, піпетка.

Хід роботи

Конструкція рефрактометра. Схема і принцип роботи рефрактометра показана на рис. 27.

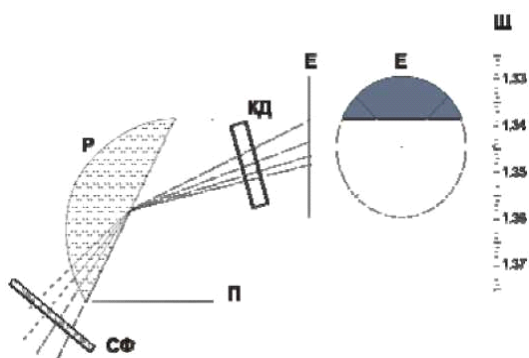


Рис. 27. Принцип роботи рефрактометра

При косому падінні променя світла на межу розділу фаз між рідиною (Р) та призмою (П), виготовленою з матеріалу з високим показником заломлення, промені заломлюються так, що на екрані (Е) ми бачимо межу світла і тіні. При зменшенні показника заломлення ця межа зміщується вгору (для зображеної на малюнку конструкції призми і вказаного способу освітлення).

В кружечку показано вигляд екрану в окуляр рефрактометра. Конструкція рефрактометра може бути іншою, але вигляд екрану в окулярі, як правило, буває саме таким, як показано на малюнку. Для вимірювання показника заломлення призму повертають так, щоб сумістити межу світла і тіні з перехрестям. Шкала приладу (Ш) механічно зв'язана з призмою і тому зміщується разом з нею. Риска на шкалі вказує на показник заломлення.

Показник заломлення залежить від довжини хвилі, тому на шляху променя світла бажано встановити світлофільтр (СФ) – при його відсутності межа світла і тіні буде райдужною. В багатьох конструкціях рефрактометрів для усунення райдужності використовують спеціальний оптичний прилад – компенсатор дисперсії (КД). Зовнішній вигляд рефрактометра RL-2 показаний на рис. 28 (вигляд з лівого і правого боків). Перед роботою з рефрактометром уважно ознайомтесь з положенням основних елементів на корпусі.

Забороняється торкатись поверхонь оптичних елементів (об'єктив, робоча поверхня призми, дзеркальце освітлювача шкали) руками та твердими і гострими предметами. Витирати призму слід м'якою чистою ганчіркою. Після роботи з рефрактометром призму залишають на деякий час відкритою для того, щоб вона повністю просохла.

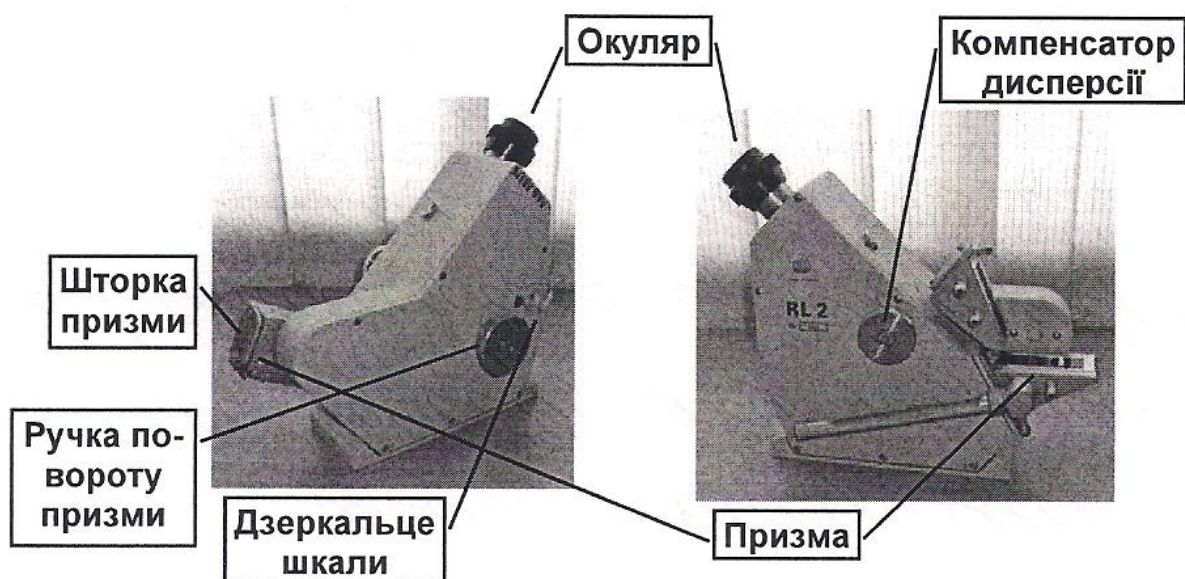


Рис. 28. Зовнішній вигляд та головні елементи рефрактометра RL-2

Вимірювання на рефрактометрі RL-2

1. Встановіть рефрактометр на стіл, призмою від себе так, щоб джерело світла (лампа, вікно) було розташоване з боку призми. Поворотом вгору відкрийте шторку призми.

2. Відкрийте призму (підніміть вгору її верхню частину), як вказано на правій частині рис. 28. Не торкаючись поверхні піпеткою, нанесіть на робочу поверхню призми 4-5 крапель рідини, показник заломлення якої вам треба визначити, і знову закрийте призму.

3. Дивлячись в окуляр рефрактометра, поворотом верхнього кільця окуляра досягніть різкості ліній перехрестя. Відкрийте дзеркальце шкали і відрегулюйте його так, щоб шкалу було добре видно в окуляр (в зеленому полі нижче перехрестя).

4. Повертаючи ручку повороту призми лівою рукою, досягніть такого її положення, щоб в полі зору окуляра було видно межу світла і тіні.

5. Повертаючи ручку компенсатора дисперсії правою рукою, добийтесь того, щоб межа світла і тіні не була райдужною і була максимально різкою.

6. Ручкою повороту призми добийтесь співпадіння межі світла і тіні з перехрестями і за положенням риски на шкалі зробіть відлік. Відлік робиться за верхньою шкалою (показник заломлення), нижня шкала призначена для вимірювання концентрації розчинів у спеціальних випадках.

7. Відкрийте призму і зніміть залишки рідини з призми чистою м'якою ганчіркою.

Дослід 1. Дослідження залежності показника заломлення розчину від концентрації речовини

У дев'ять пронумерованих пробірок налити мірною піпеткою відповідно 1, 2, 3, ... 9 мл виданого викладачем 10%-вого розчину солі і долити водою вміст кожної пробірки до 10 мл. В результаті цих дій будуть одержані розчини з вмістом солі від 1 до 9% за масою.

Після приготування розчинів виміряти їх показники заломлення, а також показники заломлення дистильованої води і 10%-вого розчину. Результати вимірювань занести в таблицю.

Вміст солі, %	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
n											

За отриманими даними побудувати калібрувальний графік (по вісі абсцис – показник заломлення, по вісі ординат – вміст солі в розчині). Пряму на графіку провести за методом найменших квадратів.

Одержати у викладача контрольний розчин, виміряти його показник заломлення і визначити концентрацію цього розчину за калібрувальним графіком.

Дослід 2. Визначення показників заломлення індивідуальних речовин

Визначити показники заломлення виданих викладачем речовин, результати вимірювання занести в таблицю.

Речовина	n	
	Вимірний	Довідниковий

У таблицю записати показники заломлення тих же речовин, взяті з довідника. Порівнявши вимірні результати з довідниковими даними зробити висновки про чистоту реактивів.

Контрольні запитання

1. У чому суть рефрактометричного методу аналізу?
2. Чому відбувається заломлення світла при проходженні його через межу розділу фаз?
3. Що таке показник заломлення? Дайте визначення. Які фактори на нього впливають?
4. Фізичний зміст питомої і молярної рефракції.
5. Опишіть принцип дії рефрактометра.
6. Що таке компенсатор дисперсії і в яких випадках його необхідно використовувати?
7. На чому основане використання рефрактометрії для визначення концентрації розчинів.

Спектрофотометрія

Велика група фізико-хімічних методів аналізу ґрунтується на явищах взаємодії електромагнітного випромінювання з речовиною в атомному чи молекулярному стані. Вони мають назву спектроскопічні, або оптичні.

У навчальному практикумі з аналітичної хімії частіше всього використовують метод молекулярної абсорбційної спектроскопії – спектрофотометрію. Спектрофотометрія – це метод молекулярної абсорбції у видимій і УФ-областях електромагнітного випромінювання. У спектрофотометрії аналітичним сигналом є поглинання світла. Вимірювання аналітичного сигналу здійснюється в області 200-780 нм. Поглинання світлового випромінювання певної довжини хвилі речовиною і є інформацією про кількість речовини.

Широке розповсюдження в практиці хімічного аналізу одержав фотометричний метод молекулярної спектроскопії, в якому поглинання здійснюється у видимій області спектра, в інтервалі 400-780 нм. Фотометричний метод дає можливість визначення у видимій області спектра великої кількості забарвлених неорганічних і органічних сполук із застосуванням немонохроматичного випромінювання.

Хімічні реакції, які використовуються у фотометрії, повинні мати властивість виникнення або зміни світлопоглинання середовища (розчину). Забарвлення аналітичної форми речовини має бути відтворюваним і стійким у часі.

Теоретичну основу оптичних методів аналізу складає основний закон світлопоглинання – закон Бугера-Ламберта-Бера, математичний вираз якого має вигляд:

$$I = I_0 \cdot 10^{-C\varepsilon l}$$

де I – інтенсивність потоку світла, що пройшов крізь розчин;

I_0 – інтенсивність потоку світла, що падає на розчин;

ε – молярний коефіцієнт світлопоглинання – стала величина, що залежить від природи розчиненої речовини;

C – молярна концентрація забарвленої речовини у розчині;

l – товщина шару світлопоглинаючого розчину, см.

Логарифмуючи це рівняння і міняючи знаки на зворотні, отримуємо вираз:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot l$$

Величину $\lg \frac{I_0}{I}$ називають оптичною густиною розчину і позначають як А:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

Отже, оптична густина речовини (розчину речовини) прямо пропорційна концентрації речовини та товщині світлопоглинаючого шару.

Фотометричне визначення виконують за такою загальною схемою:

1. Підготовка проби і переведення досліджуваної речовини у розчин.
2. Одержання забарвленої аналітичної форми досліджуваної речовини в результаті хімічної реакції з фотореагентом за певних умов.
3. Вимірювання світлопоглинання (оптичної густини) розчину аналітичної форми речовини, тобто реєстрація аналітичного сигналу.
4. Розрахунки за результатами вимірювань. Метрологічна оцінка відтворюваності результатів аналізу.

Методи визначення концентрації речовини

У фотометричних вимірюваннях використовують декілька основних методичних прийомів.

Метод градуювального графіка. Градуювальний графік $A = f(C)$ відповідно до закону Бугера-Ламберта-Бера повинен бути прямолінійним і проходити через початок координат (рис. 29). Для побудови графіка вимірюють оптичну гуστину кількох, щонайменше трьох еталонних розчинів, приготовлених за стандартом.

У випадку відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера, тобто коли залежність А від С не є лінійною, кількість вимірювань для побудови градуювального графіка повинна бути збільшена. На практиці досягають того, щоб концентрація еталонних розчинів була наближена до концентрації досліджуваного розчину. Метод градуювального графіка є досить поширеним і точним методом у фотометричних та інших фізико-хімічних вимірюваннях.

Важливим моментом у вимірюваннях за цією методикою є правильне приготування еталонних розчинів виходячи із стандартного.

Метод з використанням молярного коефіцієнта поглинання. За цим методом визначають оптичну густину кількох еталонних розчинів (приготовлених за стандартним розчином) A_e і для кожного розчину розраховують молярний коефіцієнт поглинання:

$$\varepsilon = \frac{A_e}{I \cdot C_e}$$

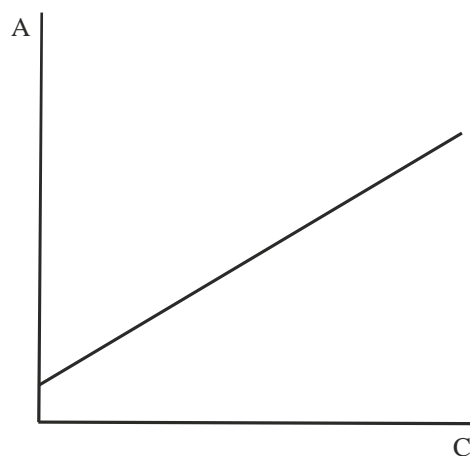


Рис. 29. Градувальний графік для спектрофотометричного визначення

За одержаними значеннями молярного коефіцієнта знаходять середнє арифметичне, яке використовують в обчисленнях концентрації речовини у досліджуваному розчині:

$$C_x = \frac{A_x}{\varepsilon \cdot l}$$

Цей метод застосовується тільки за умови виконання закону Бугера-Ламберта-Бера в інтервалі вимірюваних концентрацій.

Метод добавок. У випадках, коли досліджуваний розчин представляє складну систему, застосовують метод добавок, за яким враховується вплив інших компонентів системи. Спочатку визначають оптичну густину A_x досліджуваного розчину, який має C_x концентрацію речовини, що визначають. Потім в досліджуваний розчин добавляють відому кількість речовини, яку визначають (певний об'єм стандартного розчину, $C_{ст}$) і вимірюють оптичну густину одержаного розчину $A_{x+ст}$.

Одержані значення оптичної густини двох розчинів відповідно до закону Бугера-Ламберта-Бера дорівнюють:

$$A_x = \varepsilon \cdot l \cdot C_x; \quad A_{x+ст} = \varepsilon \cdot l \cdot (C_x + C_{ст}).$$

Порівнюючи обидва рівняння, одержимо формулу для обчислення концентрації речовини у досліджуваному розчині:

$$C_x = \frac{C \cdot A_x}{(A_{x+ст} - A_x)}$$

Метод диференційної фотометрії. За цим методом оптичну густину досліджуваного розчину вимірюють не відносно розчинника, а відносно розчину порівняння, який містить певну (відому) кількість досліджуваної речовини та інші, відповідно до методики, реагенти. Важливо, щоб вміст досліджуваної речовини у розчині порівняння C_0 був меншим, ніж у досліджуваному розчині C_x .

Обчислення здійснюють за формулою: $A_x = \varepsilon \cdot l \cdot (C_x - C_0)$.

де A_x – оптична густина досліджуваного розчину відносно розчину порівняння;

ε – молярний коефіцієнт поглинання досліджуваної речовини;

C_x, C_0 – концентрація речовини у досліджуваному розчині та у розчині порівняння.

Метод диференційної фотометрії розширює інтервал концентрацій точних вимірювань, його застосовують у випадках, коли величина оптичної густини приймає великі значення.

Метод порівняння. За цим методом порівнюють оптичну густину досліджуваного розчину A_x з оптичною густиною стандартного розчину $A_{ст}$. Обов'язковим є дотримання однакових умов приготування для фотометричного аналізу обох розчинів.

Значення оптичної густини досліджуваного і стандартного розчинів будуть дорівнювати:

$$A_x = \varepsilon \cdot l \cdot C_x; \quad A_{ст} = \varepsilon \cdot l \cdot C_{ст}.$$

Із відношення цих рівнянь отримаємо формулу для обчислення C_x :

$$C_x = \frac{C_{ст} \cdot A_x}{A_{ст}}$$

Метод порівняння не вимагає виконання закону світлопоглинання, його застосовують для одноразових визначень, коли значення C_x і $C_{ст}$ близькі за величиною.

Більш точним є спосіб визначення C_x *методом обмежуючих розчинів*. За цим методом готують два стандартних розчини з концентраціями речовини C_1 і C_2 так, щоб оптична густина A_1 була меншою за оптичну густину A_x , а оптична густина A_2 була більшою за A_x .

Концентрацію речовини у досліджуваному розчині обчислюють за формулою:

$$C_x = \frac{C_1 + (C_2 - C_1) \cdot (A_x - A_1)}{(A_2 - A_1)}$$

Метод порівняння оптичної густини досліджуваного і стандартних розчинів зручний і точний в інтервалі близьких значень концентрацій.

Оптичну густину вимірюють за допомогою фотоелектроколориметра або спектрофотометра. При цьому світловий потік проходить крізь кювету з забарвленим розчином і потрапляє на фотоелемент. Останній перетворює світлову енергію в електричну і електричний струм, який виникає, вимірюють чутливим гальванометром.

Спектрофотометрія широко використовується в аналітичній хімії завдяки швидкості і простоті визначення, високій чутливості та специфічності реакцій, які використовуються в даному методі аналізу. Спектрофотометрію використовують для визначення мікрокількостей різних елементів у ґрунтах, рослинному матеріалі, мінеральних добривах, мікродобривах і природних водах.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №14

Фотоколориметрія

Мета роботи: ознайомлення з фотоколориметричним методом аналізу, закріплення знань про взаємодію світла з речовиною, поглинання і пропускання світла, залежності поглинання від довжини хвилі випромінювання, закон Бугера-Ламберта-Бера; навчитися працювати на фотоелектроколориметрі; визначити концентрацію іонів Купруму фотоелектроколориметричним методом з використанням градуувального графіку.

Реактиви та обладнання: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ сухий, розчин H_2SO_4 (розбавлений 1:4), розчин NH_3 (розбавлений 1:1), $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ сухий, концентрована нітратна кислота, 5%-вий розчин NH_4SCN , дистильована вода, терези технічні, аналітичні, гирі, фотоелектроколориметр, набір кювет, колба мірна 100 мл, колби мірні 50 мл – 5 шт. (всі мірні колби з пробками), піпетки Мора 25, 20, 15, 10, 5 мл, мірна пробірка.

Хід роботи

Конструкція фотоелектроколориметра КФО

Фотоколориметр КФО призначений для вимірювання інтенсивності світла (I) твердих і рідких речовин у видимому діапазоні спектра. Оптична схема приладу показана на рис. 30 а. Промінь світла від лампи розжарювання (Л) проходить через світлофільтр (СФ), потім через кювету з розчином (К) і попадає на фотоелемент (ФЕ). Сигнал з фотоелемента реєструється мікроамперметром (μA).

Зовнішній вигляд КФО показаний на рис. 30 б. На передній панелі розташовані ручки керування (перемикач світлофільтрів, перемикач кювет, ручки установки нуля та 100% шкали вимірювання).

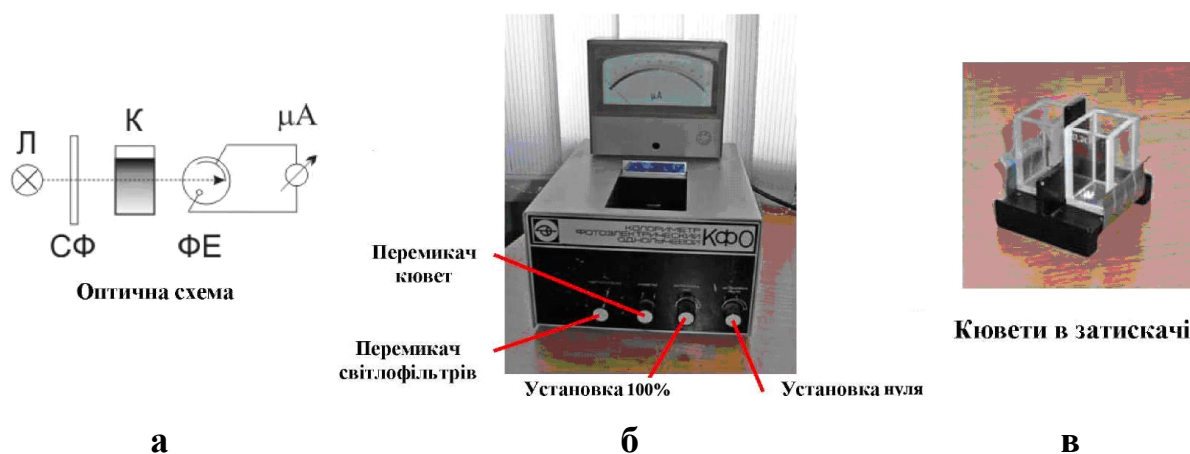


Рис. 30. Фотокалориметр КФО

У верхній частині корпусу розміщена шторка кюветного відділення (відкрита) і реєструючий прилад (мікроамперметр). Шкала мікроамперметра градуйована у відсотках інтенсивності світла і зроблена дзеркальною. Роблячи відлік за цією шкалою треба дивитись на неї так, щоб стрілка і її дзеркальне відображення зливались. На рис. 30 в показані вимірювальні кювети.

Затискач з кюветами поміщають у кюветне відділення у призначений для цього паз. Перемикач кювет дозволяє вводити в промінь світла одну або другу кювету. В комплект КФО входять кювети різної товщини, причому товщина пари робочих кювет повинна бути однаковою з точністю $\pm 0,01$ мм. Товщина кювети вигравірована на одній з її робочих поверхонь.

Вимірювання на фотоколориметрі КФО

1. *Уважно перевірте стан дроту і вилки перш ніж вмикати прилад в розетку. У разі сумнівів у їх придатності зверніться до викладача.*

2. Включіть вилку приладу в розетку, увімкніть прилад вимикачем, розташованим на задній стінці приладу. Дайте йому прогрітись протягом 30 хвилин при відкритій шторці кюветного відділення.

3. Виберіть потрібний для роботи світлофільтр. Для цього слід скористатися таблицею додаткових кольорів:

Забарвлення розчину	Колір світлофільтра	Забарвлення розчину	Колір світлофільтра
Синє	Жовто-зелений	Жовто-зелене	Фіолетовий
Синє	Жовтий	Жовте	Синій
Зелено-синє	Помаранчевий	Помаранчеве	Зелено-синій
Синьо-зелене	Червоний	Червоне	Синьо-зелений
Зелене	Пурпуровий	Пурпурове	Зелений

Для більш точного вибору світлофільтра вимірюють інтенсивність світла при різних світлофільтрах та обчислюють оптичну густина. Для роботи вибирають світлофільтр, при якому значення оптичної густини є найбільшим.

4. Вийміть затискач для кювет з кюветного відділення. Підготуйте кювети до роботи. Для цього перевірте чистоту стінок кювет, при необхідності помийте їх. *Робочими віконцями кювет є ті, на яких нанесено позначку нормального рівня рідини та позначку товщини кювети і протилежні до них. Не дозволяється братись за робочі віконця кювет руками та витирати їх жорстким протиральним матеріалом. Краплини рідини з зовнішніх стінок кювет знімають обережно фільтрувальним папером.*

5. Заповніть кювети до риски. В одну наливають розчин порівняння (в даній лабораторній роботі – вода), в другу – розчин, пропускання якого треба виміряти. *Якщо кювету заповнити нижче риски, то є шанс, що промінь світла буде проходити частково поза розчином, що призведе до помилки в результатах. Якщо кювету заповнити до країв, то при пересуванні кювет рідина буде вихлюпуватись, що приводить до корозії внутрішніх деталей приладу. В зв'язку з вказаним, кювету можна заповнювати до рівня трохи вище риски, але не занадто.*

6. Встановіть кювети в затискач (щільно, щоб вони стояли близько центру і рівно) і обережно поставте його в кюветне відділення приладу таким чином, щоб кювета порівняння попала на вісь променя світла (якщо ручка перемикача кювет повернена ліворуч, тоді в промінь потрапляє ближня кювета, якщо праворуч – дальня). Закрийте кюветне відділення.

7. Встановіть стрілку мікроамперметра на нуль відповідною ручкою. Після цього, впевнившись, що в промені світла стоїть кювета порівняння, закрийте шторку кюветного відділення. Встановіть стрілку мікроамперметра на позначку 100 відповідною ручкою (інтенсивність світла, яке пройшло через розчин порівняння – воду, приймаємо за 100%).

8. Ручкою перемикача кювет встановіть у промінь світла кювету з розчином, пропускання якого вимірюють (шторку кюветного відділення не відкривайте!). Після того, як стрілка мікроамперметра зупиниться, зробіть відлік по шкалі і запишіть результат у лабораторний журнал.

9. Відкрийте шторку кюветного відділення і вийміть затискач з кюветами з приладу. Якщо розчин пролився з кювет, негайно витріть кюветне відділення чистою м'якою ганчіркою.

Дослід 1. Визначення концентрації розчину Cu^{2+}

Приготування стандартного розчину Cu^{2+}

Зважити на технічних та на аналітичних терезах наважку $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ масою приблизно 0,2 г. Результати зважувань занести в таблицю:

Маса папірця, г		Маса папірця з наважкою, г		Наважка	Титр розчину
Технічні	Аналітичні	Технічні	Аналітичні		

Наважку переносять у мірну колбу на 100 мл, додають трохи води, 2,5 мл розчину сульфатної кислоти (1:4), доводять до позначки водою (нижній край меніска!) і ретельно перемішують. Розраховують титр розчину по Cu^{2+} .

Приготування серії вторинних стандартів

У п'ять пронумерованих мірних колб на 50 мл наливають піпетками Мора 5, 10, 15, 20 і 25 мл приготованого стандартного розчину Cu^{2+} . В кожну колбу

додають води приблизно до третини об'єму, потім мірною пробіркою по 10 мл розчину амоніаку (1:1), розмішують, доводять до риски водою і ретельно перемішують.

Вибір світлофільтра

Вимірюють інтенсивність світла при різних світлофільтрах та обчислюють оптичну густина. Для роботи вибирають світлофільтр, при якому значення оптичної густини є найбільшим. Результати вимірювань та обчислень запишіть у таблицю:

Номер світлофільтра	1	2	3	4	5	6
I						
A						

Побудова градууювального графіка

Вимірюють інтенсивність світла (I) кожного з п'яти приготованих розчинів на фотоколориметрі КФО, кожного разу записуючи результат в таблицю. В кюветі порівняння – дистильована вода.

№ колби	1	2	3	4	5
Вміст Cu^{2+} , мг					
I, %					
A					

Вміст Cu^{2+} обчислюють за величиною титру стандартного розчину відповідно до його об'єму, налитого в колбу. За отриманими даними обчислюють оптичну густина розчину (A), $I_0 = 100\%$:

$$A = \lg \frac{I_0}{I}$$

За даними таблиці будують градууювальний графік на міліметровому папері форматом А5, відкладаючи на вісі абсцис оптичну густина, на вісі ординат – вміст Cu^{2+} в мг. Якщо точки графіку мають значну розбіжність, то пряму на графіку проводять за методом найменших квадратів.

Контрольний аналіз

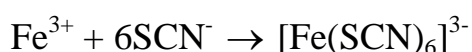
Одержати від викладача пробу розчину в мірній колбі на 50 мл, додати до проби 10 мл розчину амоніаку (1:1), перемішати, довести до позначки водою, ретельно перемішати і виміряти інтенсивність світла приготованого розчину. Далі

обчислити оптичну густину розчину і за градувальним графіком визначити вміст Cu^{2+} в пробі (мг). Результати записати у таблицю.

I, %	A	Вміст Cu^{2+} , мг

Дослід 2. Фотометричне визначення вмісту Fe^{3+} у розчині

Метод ґрунтується на вимірюванні інтенсивності світла, яке пройшло через забарвлені розчини, утворені іоном Fe^{3+} з надлишком амоній тїоціанату NH_4SCN . Під час реакції утворюється забарвлена в червоний колір комплексна сполука:



Приготування стандартного розчину солі Fe^{3+}

0,8640 г $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ помістіть у мірну колбу місткістю 100 мл, розчиніть у воді, підкисленій 2,5 мл концентрованої нітратної кислоти і доведіть об'єм розчину до позначки. Приготований стандартний розчин містить 10 мкг/мл феруму(III).

Побудова градувального графіка

У мірні колби на 50 мл відміряйте мірними піпетками 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 мл стандартного розчину феруму(III), додайте в кожену колбу 5 мл 5%-вого розчину NH_4SCN , доведіть до позначки дистильованою водою і перемішайте.

Виміряйте оптичну густину приготовлених розчинів на ФЕК-54М у кюветах товщиною 1 см з синім світлофільтром (№4). Результати запишіть у таблицю:

№ п/п	Об'єм стандартного розчину Fe^{3+} , мл	Концентрація С (Fe^{3+}), мкг/мл	Оптична густина, А
1	2,5	5,0	
2	5,0	1,0	
3	10,0	2,0	
4	15,0	3,0	
5	20,0	4,0	
6	25,0	5,0	
7	Досліджуваний розчин	C_x	A_x

Приготування розчину порівняння

У мірну колбу на 50 мл налийте 5 мл 5%-вого розчину NH_4SCN , доведіть до позначки дистильованою водою і перемішайте.

Визначення вмісту Fe^{3+} у розчині

У мірну колбу на 50 мл налейте 5 мл розчину з невідомою концентрацією феруму(III), долейте 5 мл 5%-вого розчину NH_4SCN , доведіть дистильованою водою до позначки і перемішайте.

Поміряйте оптичну густину цього розчину. За виміряною густиною знайдіть на градуювальному графіку значення концентрації іону феруму(III) в мкг/мл. Помножте його на об'єм всього розчину (50 мл) і обчисліть загальну масу Феруму.

Контрольні запитання

1. На чому ґрунтується спектрофотометричний аналіз, у чому його переваги?
2. Як залежить оптична густина розчину від концентрації розчиненої речовини?
3. Вкажіть фактори, від яких залежить молярний коефіцієнт поглинання.
4. Виберіть формулу, що правильно характеризує залежність між оптичною густиною розчину (A) та його пропусканням (T):
 - а) $A = - T$
 - б) $A = 1 / T$
 - в) $A = - \lg T$
 - г) $A = 1 / \lg T$
5. Концентрація стандартного розчину дорівнює 0,52 моль/л, а його оптична густина $A_{ст} = 0,112$. Визначте концентрацію досліджуваного розчину, якщо оптична густина $A_x = 0,120$.
6. Як і для чого будують градуювальні графіки?
7. Пропускання (T) досліджуваного розчину з різними світлофільтрами було таким: жовтий ($T = 0,82$), оранжевий (0,64), червоний (0,38), фіолетовий (0,21), синій (0,45), зелений (0,73). Вкажіть, який світлофільтр треба вибрати для роботи.
8. При дослідженні забарвленого розчину були приготовлені стандартні розчини, що мали значення оптичної густини в межах 0,1-0,5, а досліджуваний розчин, як потім з'ясувалося мав оптичну густину 0,92. Запропонуйте спосіб визначення концентрації досліджуваного розчину.

Поляриметрия

Згідно з теорією електромагнітного випромінювання, коливання хвиль у природному пучку світла здійснюються у всіх площинах, перпендикулярних до напрямку його поширення (рис. 31, а). Світлові хвилі є поперечними і будь-яка орієнтація коливань відсутня. Таке світло неполяризоване.

Після проходження світла через деякі кристали, наприклад, кристали ісландського шпату, коливання променя відбувається тільки в одній площині (рис. 31, б). Промінь світла, коливання якого здійснюється лише в одній площині, називається *плоскополяризованим* променем. Площина, в якій здійснюються коливання, називається *площиною коливань* поляризованого променя, а площина, перпендикулярна до неї – *площиною поляризації*. Природний і поляризований пучки світла наведені на рис. 31.

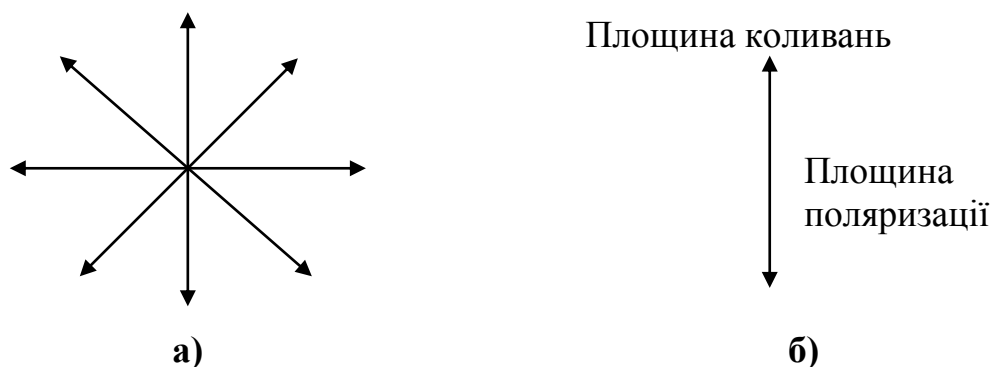


Рис. 31. Природний (а) та поляризований (б) промені світла

Речовини, які здатні змінювати (обертати) площину поляризації світла, є *оптично активними речовинами* (ОАР), а речовини, які не повертають площини поляризації – *оптично неактивними*.

До оптично активних речовин відносяться такі речовини, які містять у своєму складі асиметричні атоми Карбону. *Асиметричні атоми Карбону* – це такі атоми, які мають чотири різних замісники, наприклад молочна (2-гідроксипропанова) кислота.

Оптична активність речовин зумовлена особливістю структури кристалічної решітки та особливістю будови молекул речовини. Залежно від цих факторів, оптично активні речовини поділяють на два типи:

- 1) тверді речовини – кристали, наприклад, кристал кварцу SiO_2 та інші;

2) речовини, які проявляють оптичну активність тільки в розчиненому вигляді. Оптична активність речовин у розчиненому виді зумовлена особливостями будови їх молекул. До цих речовин відносяться органічні речовини з асиметричними атомами Карбону, такі як молочна кислота, глюкоза, фруктоза, сахароза, амінокислоти та ін.

При пропусканні променя поляризованого світла через оптично неактивну речовину ніяких змін у напрямку коливань не відбувається, вони продовжують коливатись у тій же площині (рис. 32, а).

Якщо промінь поляризованого світла пропустити через оптично активну речовину, то на виході з неї коливання в поляризованому промені будуть проходити вже в іншій площині, яка розташована відносно первинної під деяким кутом. Цей кут називається *кутом обертання площини поляризації* (рис 32, б).



Рис. 32. Проходження поляризованого променя через оптично неактивну речовину (а);

обертання площини поляризації оптично активною речовиною (б)

Кут обертання площини поляризації світла залежить від концентрації ОАР, її індивідуальних властивостей і товщини шару. *Поляриметричний метод аналізу* базується на вимірюванні кута обертання площини поляризації плоскополяризованого променя світла, який пройшов через оптично активне середовище:

$$C_x = \frac{\alpha \cdot l \cdot C}{100} = \alpha \cdot l \cdot C'$$

де α – питома обертання площини поляризації (індивідуальне для кожної оптично активної речовини);

l – товщина шару оптично активного середовища, дм;

C – концентрація розчину, г/100 мл;

C' – концентрація розчину, г/мл;

Питоме обертання α залежить від природи речовини, довжини хвилі поляризованого світла та від її температури. При збільшенні довжини хвилі питоме повертання зменшується, а при збільшенні температури – зростає. Тому всі дослідження потрібно проводити при сталих температурі та довжині хвилі. Питоме обертання відносять до 20°C і жовтої лінії Натрію ($\lambda_D = 589$ нм).

Обертання площини поляризації може здійснюватись за годинниковою стрілкою і навпаки, тобто може бути правим і лівим. Наприклад, D-молочна кислота обертає площину поляризації ліворуч, а L-молочна кислота – праворуч.

Якісний поляриметричний аналіз полягає у визначенні величини питомого обертання α . Питоме обертання – це обертання площини поляризації розчину ОАР з концентрацією 1 г/мл і товщиною шару розчину 1 дм. Кожна ОАР має своє питоме обертання, значення якого подаються відповідними довідниками.

Існування лінійної залежності між кутом обертання площини поляризації та концентрацією оптично активної речовини дає можливість визначати концентрацію речовини в розчині. Якщо відоме α , то концентрацію ОАР визначають за рівнянням:

$$C = \frac{100 \cdot \beta}{\alpha \cdot l}$$

Якщо α невідоме, то для визначення концентрації оптично активної речовини будують калібрувальний графік в координатах $\beta - C$. За вимірним кутом обертання розчину графічно визначають його концентрацію.

Крім розрахункового методу та методу калібрувального графіка, для визначення концентрації оптично активних речовин використовують метод стандарту і метод добавок.

Поляриметричний метод аналізу використовують для визначення вмісту цукристих речовин у харчовій промисловості, для ідентифікації масел в масложирових продуктах, для ідентифікації лікарських препаратів у фармацевтичній промисловості.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №15

Поляриметрія

Мета роботи: закріплення на практиці теоретичних знань про поляриметричний метод аналізу; поляриметричне визначення концентрації оптично активної речовини у розчині.

Реактиви та обладнання: розчин оптично активної речовини для дослідження (розчин цукру), суха речовина для приготування стандартного розчину (сахароза), дистильована вода, колби мірні (50 мл – 4 шт., 100 мл – 1 шт.), піпетки Мора 25, 15, 10 і 5 мл, груша гумова, поляриметр СМ-1.

Хід роботи

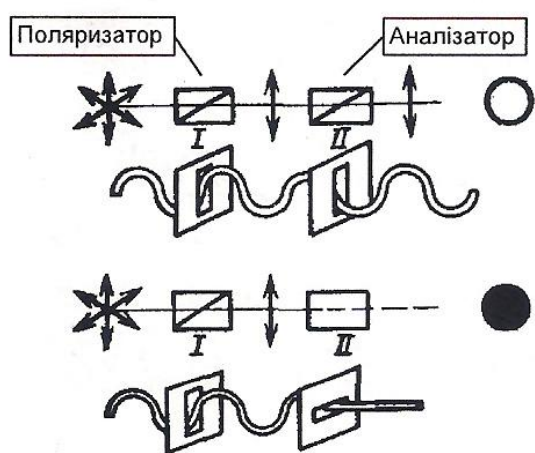


Рис. 33. Принцип дії поляриметра

Такі пристрої називають *поляризаторами*. Є поляризатори двох видів: клеєні кварцові призми (призми Ніколя) і полімерні плівки. Поляризатор можна вважати подібним до вузької щілини, яка пропускає тільки коливання, направлені вздовж щілини, але не пропускає всі інші. Якщо на шляху променя поляризованого світла помістити ще одну призму Ніколя, то світло пройде через неї тільки в тому випадку, коли обидві призми розміщені паралельно – екран на шляху променя буде світлим. При повороті другої призми навколо вісі променя на 90° світло зовсім не може проходити через неї – екран на шляху променя буде темним. Так як за орієнтацією другої призми ми визначаємо напрямок площини поляризації, то її називають *аналізатором*.

Робота з поляриметром СМ-1

Принцип дії приладу (рис. 33)

Світло називають *поляризованим* (плоскополяризованим), якщо коливання вектора електричного (або магнітного) поля у всіх точках світлового потоку відбуваються в одній площині.

Існують оптичні пристрої (рис. 33), які здатні виділяти з променя світла частину, яка є плоскополяризованою.

На рис. 34 наведена схема найпростішого поляриметра.

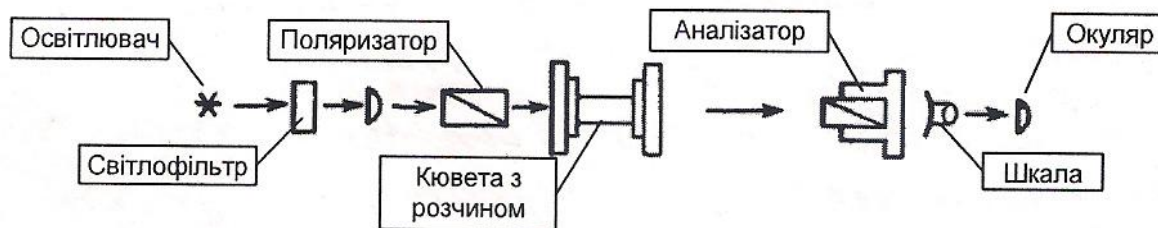


Рис. 34. Схема поляриметра

Освітлювач – це спеціальна, досить потужна лампа, світло якої спочатку проходить через світлофільтр, що виділяє з усього спектра одну довжину хвилі (як правило, це так звана лінія D Натрію 589,3 нм), а потім через лінзу поступає в поляризатор. Поляризоване світло проходить через кювету з розчином і аналізатор, в кінці якого, як правило, розміщують матовий екран. Аналізатор може повертатись навколо вісі світлового променя. Освітленість екрану при відсутності в кюветі оптично активної речовини залежить від кута між поляризатором і аналізатором. З аналізатором безпосередньо зв'язана кругова шкала. Якщо виставити поляризатор і аналізатор так, щоб екран був темний, а потім помістити між ними кювету з оптично активною речовиною, то екран посвітліє, і для того, щоб він знов став темним, треба повернути аналізатор на певний кут – це і є кут повороту площини поляризації для даного розчину. Як правило, в приладах реалізують напівтіньову систему, при якій добиваються вирівнювання освітленості двох або трьох частин екрану, за якими спостерігають через окуляр.

На рис. 35 а, показано розміщення основних деталей поляриметра СМ-1. Прилад живиться від мережі змінного струму через спеціальний блок живлення. В освітлювачі встановлена натрієва лампа, яка випромінює, зокрема, робочу лінію D. Кюветне відділення приладу конструкційно об'єднане з поляризатором (з правого боку від кювети, закріплений жорстко), аналізатором (з лівого боку від кювети, може обертатись разом із шкалою). Кювета встановлюється вільно в трубу поляриметра і закривається світлонепроникною кришкою.

На рис. 35 б, показана вимірювальна частина приладу. За освітленістю екрану спостерігають через окуляр. Два окуляри шкали (на фото видно тіль-

ки один, інший розташований симетрично) дозволяють зробити точний відлік кута. Аналізатор плавно повертають за допомогою поворотного пристрою до такого положення, в якому три частини екрану, які видно через окуляр, будуть рівномірно затемнені.

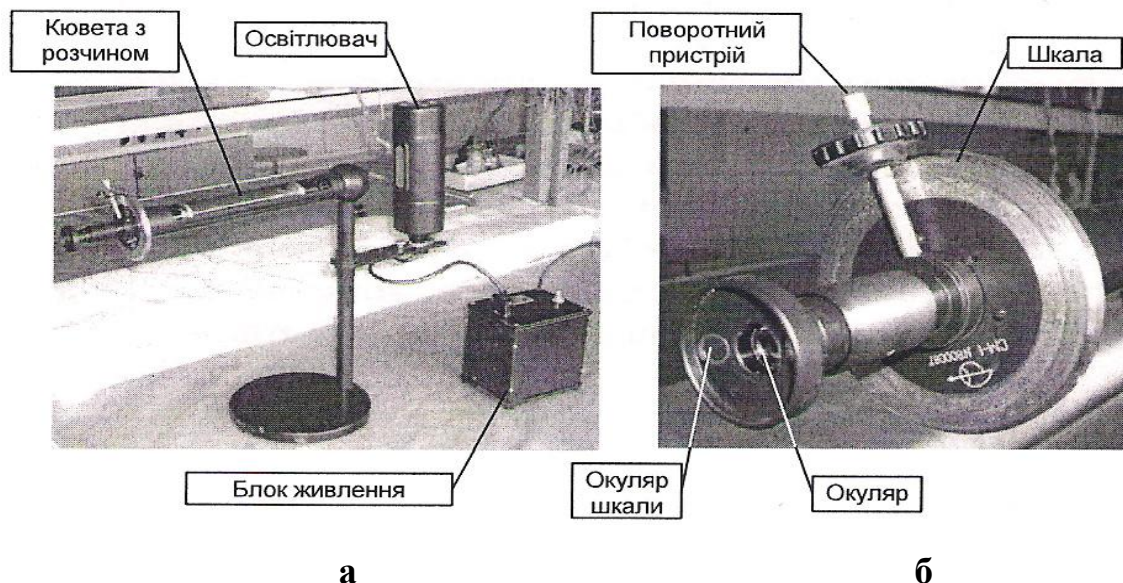


Рис. 35. Зовнішній вигляд і конструкція приладу

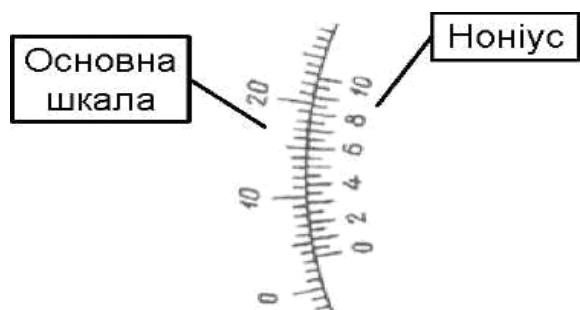


Рис. 36. Шкала поляриметра

Дивлячись на шкалу через окуляр, фіксують відлік (точність з використанням шкали поправок – $0,05^\circ$). Основна шкала приладу і шкала поправок (ноніус) показані на рис. 36 так, як їх видно у лівий окуляр шкали. Основна шкала має ціну поділки 1° .

Нуль ноніуса (шкала від 0 до 10) в наведеному прикладі стоїть між третьою і четвертою поділками, тому наближене значення кута – 3° .

Щоб визначити десяті і соті градуса шукаємо першу риску ноніуса, яка найкраще співпадає з будь якою рисою основної шкали. В наведеному прикладі це риска ноніуса 5,5, тому точне значення кута – $3,55^\circ$.

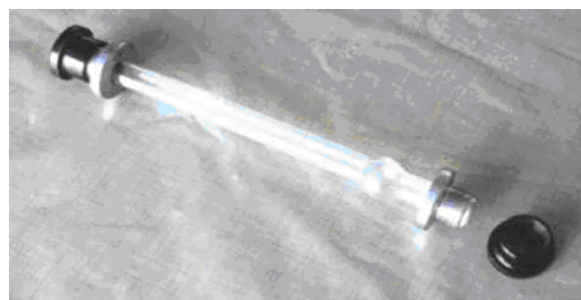


Рис. 37. Кювета поляриметра

Кювета (рис. 37) являє собою товстостінну скляну (іноді металічну) трубку з розширенням, що закривається з двох боків скляними віконцями з резиновими ущільненнями. Віконця притискаються до трубки за допомогою пластмасових кришок з різьбою (права кришка на рис. 37 знята). Кришки нагвинчуються на різьби металевих центруючих кілець, опираючись на які кювета стоїть точно по центру труби поляриметра. Рідина в кювету заливається при знятій одній з кришок. Кювету заповнюють до верху. Якщо під кришкою залишається бульбашка повітря, то її зганяють в розширення при горизонтальному положенні кювети.

Порядок роботи на поляриметрі СМ-1

1. Перед початком роботи слід ознайомитися з принципом дії приладу.
2. Уважно перевірте стан з'єднувальних дротів, вилки, корпусу блоку живлення та освітлювача на відсутність зовнішніх пошкоджень. *У разі виявлення останніх зверніться до викладача.* Перевірте положення тумблера на блоці живлення (повинен стояти у положенні “Вимкнено”).
3. Включіть прилад у розетку, та увімкніть його тумблером на корпусі блоку живлення. Перевірте, чи лампа в освітлювачі світить і дайте їй прогрітись на протязі 5 хвилин.
4. Спостерігаючи за освітленістю через окуляр, при пустій трубці аналізатора і закритій кришці труби, повертайте ручку поворотного пристрою аналізатора до тих пір, доки екран не стане рівномірно затемненим. Подивіться на шкалу через окуляр шкали і запишіть нульовий відлік у лабораторний журнал.
5. Заповніть кювету розчином, загвинтіть кришку (*обережно, не зірвіть різьбу на пластмасовій деталі і, в той же час, добийтесь герметичності кювети!*) і встановіть її в трубу поляриметра. *Слідкуйте за тим, щоб кювета була сухою і розчин не підтікав.*
6. Знову поверніть аналізатор до рівномірного затемнення екрану і зніміть відлік.
7. Обчисліть кут повороту площини поляризації, віднявши від виміряного кута нульовий відлік.

8. Вийміть кювету з труби поляриметра, розберіть її, злийте розчин і промийте дистильованою водою.

9. Після проведення всіх вимірів вимкніть прилад тумблером і вийміть розетку з вилки. Трубу поляриметра залиште відкритою, прилад накрийте чохлам.

10. Після завершення роботи слід зняти обидві кришки кювети і ретельно промити її, спочатку звичайною, потім дистильованою водою. Скельця кришок покладіть у коробочку, на кусочок тканини.

Хід роботи

1. Приготування розчинів

Наважку сахарози приблизно 20 г зважити в бюксі на аналітичних терезах з точністю $\pm 0,001$ г, перенести в мірну колбу об'ємом 200 мл (колба №5), розчинити і довести об'єм розчину до риски дистильованою водою. Точний титр розчину обчислити виходячи з маси наважки.

У чотири мірних колби об'ємом 50 мл (колби №1-4) відміряти відповідно 10, 20, 30 і 40 мл приготовленого розчину і довести об'єм розчину до риски дистильованою водою.

2. Побудова градуювального графіка

Виміряти оптичне обертання п'яти приготовлених розчинів сахарози, результати вимірів занести в таблицю:

Номер колби	1	2	3	4	5
Об'єм ст. р-ну	10 мл	20 мл	30 мл	40 мл	-
C, г/см ³					
α					
$[\alpha]$					

За отриманими даними побудувати градуювальний графік на міліметровому папері формату А5 (приблизно 15 x 20 см). Провести пряму на графіку, обчисливши коефіцієнт нахилу за методом найменших квадратів:

$$\alpha = k \cdot C; \quad k = \frac{\sum_{i=1}^5 C_i \alpha_i}{\sum_{i=1}^5 C_i^2}$$

3. Визначення питомого обертання сахарози

Обчислити питоме обертання $[\alpha]$ сахарози для кожного виміряного значення α , дані занести у таблицю:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot C}$$

де l – довжина кювети в дм, C – концентрація розчину в г/см³.

По знайденим величинам знайти середнє значення, записати в лабораторний журнал і знайти абсолютну та відносну похибки вимірювання, порівнюючи отриманий результат з табличним значенням для сахарози ($[\alpha]_D = +66,53$).

4. Визначення концентрації контрольного розчину

Отримати у викладача контрольний розчин, виміряти його оптичне обертання і визначити концентрацію розчину за градувальним графіком. Результат записати в лабораторний журнал.

Контрольні запитання

1. Пояснити різницю між поляризованим і неполяризованим світлом.
2. Що таке поляриметр?
3. Яке світло називають поляризованим?
4. Які речовини називають оптично активними, які особливості їх структури?
5. Як вимірюють кут обертання площини поляризації світла?
6. Що таке питоме та молярне оптичне обертання? Наведіть формулу.

ПЕРЕЛІК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Цитович И.К. Курс аналитической химии. М.: Высшая школа, 1985.
2. Аналітична хімія // За заг. ред. проф. В.В. Болотова. -Х.: Освіта, 2000.
3. Тулюта Ф.М., Панченко І.С. Аналітична хімія. Мін. Освіти і науки України. Дн-ськ, 2002.
4. Болотов В.В., Сич Ю.В., Свечнікова О.М., Колісник С.В., Кизим О.Г., Жукова Т.В., Зареченський М.А., Бережна Т.А. Практикум з аналітичної хімії. Харків, Видавництво НФаУ “Золоті сторінки”, 2003.
5. Кузьма Ю., Ламницька Я., Чабан Н. Аналітична хімія. Львів: ЛНУ, 2001.
6. Харитонов Ю.Я. Аналітична хімія. М., Вища школа, 2001.
7. Основы аналитической химии // Под ред Золотова Ю.А. М.: Высшая школа, 2000.
8. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы под ред Золотова Ю. А., М., Высшая школа, 2002.
9. Набиванець Б.И., Сухан В.В., Лисенко О.М. Основы хроматографічного аналізу. Київський ВПЦ. Університет, 2002.
10. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. М.: Химия, 1990.
11. Ярославцев А.А. Сборник задач и упражнений по аналитической химии. М.: Высшая школа, 1986. – 290 с.
12. Скоробогатий Я.П., Гузій А.В., Заверуха О.М. Харчова хімія. Навчальний посібник. “Новий світ-2000”. Львів, 2012.
13. Більченко М.М. Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Кількісний аналіз. Навчальний посібник. “Університетська книга” Суми, 2007.
14. Кристиан Г. Аналитическая химия: в 2 томах // Г. Кристиан; пер. с англ. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009.

ДОДАТКИ

Додаток 1

**АНАЛІТИЧНІ ФАКТОРИ F,
ЩО ВИКОРИСТОВУЮТЬСЯ У ГРАВИМЕТРИЧНОМУ АНАЛІЗІ**

Речовина, що визначається	Гравіметрична формула	F	Речовина, що визначається	Гравіметрична формула	F
Ag	AgCl	0,7526	Ca	CaCO ₃	0,4004
Al	Al ₂ O ₃	0,5295	Ca	CaO	0,7147
Al	Al(C ₉ H ₆ OH) ₃	0,05872	Ca	CaC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	0,2743
Ba	BaSO ₄	0,5884	Mg	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,2184
BaCl ₂ ·2H ₂ O	BaSO ₄	1,0466	Fe	Fe ₂ O ₃	0,6994
H ₂ SO ₄	BaSO ₄	0,4202	FeCl ₃ ·6H ₂ O	Fe ₂ O ₃	3,3853

Додаток 2

ЧИСЛОВІ ЗНАЧЕННЯ КРИТЕРІЮ СТУДЕНТА t (P, n-1)

n-1	P = 90%	P = 95%	P = 98%
1	6,31	12,70	31,82
2	2,92	4,30	6,97
3	2,35	3,18	4,54
4	2,13	2,78	3,75
5	2,01	2,57	3,37
6	1,94	2,45	3,14
7	1,89	2,36	3,00
8	1,86	2,30	3,00
9	1,83	2,26	2,82
10	1,81	2,32	2,76

Додаток 3

ЗНАЧЕННЯ Q ДЛЯ РІЗНИХ ЗНАЧЕНЬ ДОВІРЧОЇ ВІРОГІДНОСТІ

Число даних у серії	Довірча вірогідність		
	Q ₉₀	Q ₉₅	Q ₉₉
3	0,941	0,970	0,994
4	0,765	0,829	0,926
5	0,642	0,710	0,821
6	0,560	0,625	0,740
7	0,507	0,568	0,680
8	0,468	0,526	0,634
9	0,437	0,493	0,598
10	0,412	0,466	0,568

Додаток 4

ФІЗИЧНІ ВЕЛИЧИНИ, ЇХ ПОЗНАЧЕННЯ І ОДИНИЦІ

Фізична величина	Позначення	Рівняння для визначення даної фізичної величини	Одиниця
Молярна маса	M	$M = \frac{m}{v}$; $M = 2 \cdot D_{(H_2)}$; $M = 29 \cdot D_{(пов.)}$	Г/МОЛЬ
Маса речовини	m	$m = V \cdot \rho$; $m = M \cdot v$	Г
Кількість речовини	v	$v = \frac{m}{M}$; $v = \frac{V}{V_m}$; $v = \frac{N}{N_A}$	МОЛЬ
Об'єм газу	V	$V = \frac{m}{\rho}$; $V = V_m \cdot v$	Л, МЛ
Молярний об'єм	V _m	$V_m = \frac{V}{v}$; $V_m = \frac{M}{\rho}$	М ³ /МОЛЬ, Л/МОЛЬ
Густина	ρ	$\rho = \frac{m}{V}$; $\rho = \frac{M}{V_m}$	КГ/М ³ , Г/СМ ³ , Г/Л, Г/МЛ
Відносна густина газів	D	$D = \frac{M_1}{M_2}$; $D = \frac{\rho_1}{\rho_2}$ $D_{(H_2)} = \frac{M}{2}$; $D_{(пов.)} = \frac{M}{29}$	—

**РОЗЧИННІСТЬ ТА ДОБУТКИ РОЗЧИННОСТІ
ЕЛЕКТРОЛІТІВ (18-25°C)**

Формула речовини	Розчинність (в моль/л)	Добуток розчинності
BaCO ₃	$8,9 \cdot 10^{-5}$	$[Ba^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 8 \cdot 10^{-9}$
BaSO ₄	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-19}$
SrSO ₄	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$[Sr^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 2,8 \cdot 10^{-7}$
SrCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$[Sr^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 1,6 \cdot 10^{-9}$
CaSO ₄	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 6,1 \cdot 10^{-5}$
CaCO ₃	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 4,8 \cdot 10^{-9}$
Fe(OH) ₂	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$[Fe^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 4,8 \cdot 10^{-16}$
Fe(OH) ₃	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$[Fe^{3+}] \cdot [OH^-]^3 = 3,8 \cdot 10^{-38}$
Zn(OH) ₂	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$[Zn^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 1,0 \cdot 10^{-17}$
ZnS	$3,5 \cdot 10^{-12}$	$[Zn^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-23}$
AgCl	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1,56 \cdot 10^{-10}$
AgBr	$8,8 \cdot 10^{-7}$	$[Ag^+] \cdot [Br^-] = 7,7 \cdot 10^{-13}$
PbCl ₂	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$[Pb^{2+}] \cdot [Cl^-] = 2,4 \cdot 10^{-4}$
PbSO ₄	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$[Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 2,2 \cdot 10^{-8}$

ОСНОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ ПРИ КІЛЬКІСНИХ РОЗРАХУНКАХ З ХІМІЇ

1. $M_{(x)}$ – молярна маса, г/моль.
2. $m_{(x)}$ – маса речовини X, г.
3. $\nu_{(x)}$ – кількість речовини, моль.
4. $V_{(x)}$ – об'єм речовини, л або м³.
5. V_m – молярний об'єм газів, л/моль; $V_m = 22,4$ л/моль.
6. При н.у. – нормальні умови: $T = 273$ К або ($t^\circ = 0^\circ\text{C}$), $P = 101,3$ кПа, $\nu_{(x)} = 1$ моль.
7. $N_{(x)}$ – число часток: атомів, молекул, іонів, радикалів та ін.
8. N_A – число Авогадро; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$:

$$\nu_{(x)} = \frac{m_{(x)}}{M_{(x)}}; \quad \nu_{(x)} = \frac{V_{(x)}}{V_m}; \quad \nu_{(x)} = \frac{N_{(x)}}{N_A}.$$

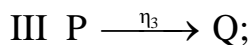
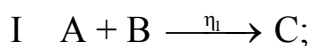
9. $\omega_{(x)}$ – масова частка речовини X, в частках одиниці або відсотках

$$\omega = \frac{m_{(x)}}{m_{(\text{системи})}}; \quad \omega_{(x)} = \frac{m_{(x)}}{m_{(\text{системи})}} \cdot 100$$

10. $\eta_{(x)}$ – вихід речовини X (по реакції) або $\omega_{(x)}$ – масова частка виходу

$$\eta_{(x)} = \frac{m_{(x)}^{\text{практ.}}}{m_{(x)}^{\text{теор.}}} \cdot 100 = \omega_{(x)}$$

Багатоступінчастий процес:



Сумарний вихід R: $\eta = \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \eta_3 \cdot \eta_4$ (в частках одиниці)

11. $\varphi_{(x)}$ – об'ємна частка газової речовини в суміші

$$\varphi_{(x)} = \frac{V_{(x)}}{V_{(\text{системи})}} \cdot 100 \text{ (або в частках одиниці)}$$

Для газів: взаємозв'язок $\omega_{(x)}$ і $\varphi_{(x)}$.

$$12. \omega_{(x)} = \frac{\varphi_{(x)} \cdot M_{(x)}}{M_{(\text{суміші})}} \cdot 100\%, \text{ де } \varphi_{(x)} - \text{ в частках одиниці.}$$

$$M_{(\text{суміші і компонентів})} = \varphi_1 \cdot M_1 + \varphi_2 \cdot M_2 + \dots + \varphi_i \cdot M_i.$$

13. Закон Бойля-Маріотта і Гей-Люсака: при $v_{(x)} = 1$ моль:

$$\frac{P_H \cdot V_H}{T_H} = \frac{P_{(x)} \cdot V_{(x)}}{T_{(x)}}, \quad R = \frac{P_H \cdot V_H}{T_H} = 8,31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1};$$

P_H – нормальний тиск ($P_H = 101,3$ кПа);

V_H – нормальний об'єм ($V_H = 22,4$ л/моль);

T_H – нормальна температура ($T_H = 273$ К);

R – універсальна газова стала.

14. Якщо $v_{(x)} \neq 1$ моль, то використовують закон Клапейрона-Менделєєва.

$$P_{(x)} \cdot V_{(x)} = v_{(x)} \cdot R \cdot T \quad \text{або} \quad P \cdot V = \frac{m_{(x)} \cdot R \cdot T}{M_{(x)}} \Rightarrow M_{(x)} = \frac{m_{(x)} \cdot R \cdot T}{P \cdot V}$$

Густина	
абсолютна	відносна
$\rho_{(x)}$ Для газів: $\rho_{(x)} = \frac{M_{(x)}}{V_m} = \frac{M_{(x)}}{22,4}$ Для рідин: $\rho_{(x)} = \frac{m_{(x)}}{V_{(x)}}$ [г/см ³ , г/мл, кг/дм ³ , кг/л, т/м ³]	$D_{\text{стандарт}} \text{ або } D_{\text{с-т}}$ $D_{\text{с-т}} = \frac{M_{(x)}}{M_{(\text{с-т})}} \Rightarrow M_x = D_{(\text{с-т})} \cdot M_{(\text{с-т})}$ Стандарти: Н ₂ , повітря, О ₂ , СО ₂ , ... 1. Н ₂ – водень $M_{(\text{Н}_2)} = 2$ г/моль; 2. Повітря $M_{(\text{п-ря})} = 29$ г/моль; $D_{(\text{п-ря})} = \frac{M_{(x)}}{M_{(\text{п-ря})}} = \frac{M_{(x)}}{29}$; 3. СО ₂ – вуглекислий газ, карбон(IV) оксид; $M_{(\text{СО}_2)} = 44$ г/моль; $D_{(\text{СО}_2)} = \frac{M_{(x)}}{M_{(\text{СО}_2)}} = \frac{M_{(x)}}{44}$.

Додаток 7

**МНОЖНИКИ ТА ЇХ НАЙМЕНУВАННЯ ДЛЯ ПОЗНАЧЕННЯ
КРАТНИХ І ЧАСТКОВИХ ФІЗИЧНИХ ВЕЛИЧИН**

Множник	Найменування	Позначення	Множник	Найменування	Позначення
10^{12}	тера	T	10^{-12}	піко	п
10^9	гіга	G	10^{-9}	нано	н
10^6	мега	M	10^{-6}	мікро	мк
10^3	кіло	K	10^{-3}	мілі	м
10^2	гекто	г	10^{-2}	санти	с
10^1	дека	да	10^{-1}	деци	д

Додаток 8

**НАЙМЕНУВАННЯ МНОЖНИКІВ ДЛЯ КІЛЬКІСНИХ
ХАРАКТЕРИСТИК СПОЛУК**

Найменування	Значення	Походження	Найменування	Значення	Походження
гемі	половина	грец.	гіпо	менше	грец.
сескві	півтора	лат.	гіпер	більше	грец.
полі	багато	грец.	ізо	однаковий	грец.
мульти	багато	лат.	суб	під, нижче	лат.
дуплі	двічі	лат.	супер	над, вище	лат.
триплі	тричі	грец.			

Додаток 9

РОЗЧИННІСТЬ ОСНОВ І СОЛЕЙ (г/ 100см³ ВОДИ) ПРИ 18°C

	K ⁺	Na ⁺	Li ⁺	Ag ⁺	Ti ²⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺
Cl ⁻	32,95	35,86	77,79	0,0316	0,3	37,24	51,09	73,19	55,81	203,9	1,49
Br ⁻	65,86	88,76	168,7	0,041	0,04	103,6	96,52	143,3	103,1	478,2	0,598
I ⁻	167,5	177,9	161,5	0,0635	0,006	201,4	169,2	200	148,2	419	0,08
F ⁻	92,56	4,44	0,27	195,4	72,05	0,16	0,012	0,0016	0,0076	0,005	0,07
NO ₃ ⁻	30,34	83,97	71,43	213,4	8,91	8,74	66,27	121,8	74,31	117,8	51,66
OH ⁻	142,9	116,4	12,04	0,01	40,04	3,7	0,77	0,17	0,001	0,035	0,01
SO ₄ ²⁻	11,11	13,83	35,64	0,55	4,74	0,0323	0,011	0,20	35,43	53,12	0,004
C ₂ O ₄ ²⁻	30,27	3,34	7,22	0,0035	1,48	0,0086	0,0046	0,0356	0,03	0,036	0,032
CO ₃ ²⁻	108,0	19,39	1,3	0,003	4,95	0,0023	0,0011	0,0013	0,1	0,004	0,043

ГУСТИНА ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ДЕЯКИХ РЕЧОВИН ПРИ 20°C (Г/МЛ)

Концентрація, %	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	KOH	NaOH	NH ₃
2	1,012	1,009	1,008	1,016	1,021	0,990
4	1,025	1,020	1,018	1,036	1,043	0,981
6	1,038	1,031	1,028	1,048	1,065	0,983
8	1,052	1,043	1,038	1,065	1,087	0,965
10	1,066	1,054	1,047	1,082	1,109	0,958
12	1,080	1,066	1,057	1,100	1,131	0,950
14	1,095	1,078	1,068	1,118	1,153	0,943
16	1,109	1,090	1,078	1,137	1,175	0,936
18	1,124	1,103	1,088	1,156	1,197	0,930
20	1,139	1,115	1,098	1,176	1,219	0,923
22	1,155	1,128	1,108	1,196	1,241	0,915
24	1,170	1,140	1,119	1,217	1,263	0,910
26	1,186	1,153	1,129	1,240	1,285	0,904
28	1,202	1,167	1,139	1,263	1,306	0,8988
30	1,219	1,180	1,149	1,286	1,328	0,892
32	1,235	1,193	1,159	1,310	1,349	-
34	1,252	1,207	1,169	1,334	1,370	-
36	1,268	1,221	1,179	1,358	1,390	-
38	1,284	1,234	1,189	1,384	1,410	-
40	1,303	1,246	-	1,411	1,430	-
42	1,321	1,259	-	1,437	1,449	-
44	1,338	1,272	-	1,460	1,469	-
46	1,357	1,285	-	1,485	1,487	-
48	1,376	1,298	-	1,511	1,507	-
50	1,395	1,310	-	1,538	1,525	-
52	1,415	1,322	-	1,564	-	-
54	1,435	1,344	-	1,590	-	-
56	1,456	1,345	-	1,616	-	-
58	1,477	1,356	-	-	-	-
60	1,498	1,367	-	-	-	-
62	1,520	1,377	-	-	-	-
64	1,542	1,387	-	-	-	-
66	1,565	1,396	-	-	-	-
68	1,587	1,405	-	-	-	-
70	1,611	1,413	-	-	-	-
72	1,634	1,422	-	-	-	-
74	1,657	1,430	-	-	-	-
76	1,681	1,438	-	-	-	-
78	1,704	1,445	-	-	-	-
80	1,727	1,452	-	-	-	-
82	1,749	1,459	-	-	-	-
84	1,749	1,466	-	-	-	-
86	1,787	1,472	-	-	-	-
88	1,802	1,477	-	-	-	-
90	1,814	1,483	-	-	-	-
92	1,824	1,487	-	-	-	-
94	1,8312	1,491	-	-	-	-
96	1,8355	1,495	-	-	-	-
98	1,8365	1,501	-	-	-	-

**КОНСТАНТИ ДИСОЦІАЦІЇ ДЕЯКИХ
СЛАБКИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ (при 25 °С)**

Назва	Формула	Константа дисоціації
1	2	3
Кислоти		
Нітритна (азотиста)	HNO_2	$K_1 = 5,1 \cdot 10^{-4}$
Ортоборатна	H_3BO_3	$K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$
Тетраборатна	$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$K_1 = 1,8 \cdot 10^{-4}$
		$K_2 = 2,0 \cdot 10^{-8}$
Йоднувата (йодатна)	HIO_3	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-1}$
Йодноватиста (гіпойодитна)	HIO	$K_1 = 2,3 \cdot 10^{-11}$
Ортоарсенітна	H_3AsO_3	$K_1 = 6,0 \cdot 10^{-4}$
		$K_2 = 1,7 \cdot 10^{-7}$
		$K_3 = 3,0 \cdot 10^{-12}$
Метаарсенітна	HAsO_2	$K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$
Гідроген пероксид	H_2O_2	$K_1 = 2,4 \cdot 10^{-12}$
Дихроматна	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$K_2 = 2,3 \cdot 10^{-2}$
Ортосилікатна	H_4SiO_4	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-11}$
		$K_2 = 1,6 \cdot 10^{-12}$
		$K_3 = 2,0 \cdot 10^{-14}$
Сірчана (сульфатна)	H_2SO_4	$K_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$
Сірчиста (сульфітна)	H_2SO_3	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-2}$
		$K_2 = 6,8 \cdot 10^{-8}$
Сірководнева (сульфідна)	H_2S	$K_1 = 6,8 \cdot 10^{-8}$
		$K_2 = 1,2 \cdot 10^{-15}$
Синильна (ціанідна)	HCN	$K_1 = 7,2 \cdot 10^{-10}$
Вугільна (карбонатна)	H_2CO_3	$K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$
		$K_2 = 5,6 \cdot 10^{-17}$
Ортофосфатна	H_3PO_4	$K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$
		$K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$
		$K_3 = 2,2 \cdot 10^{-13}$
Фосфориста (фосфітна)	H_3PO_3	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-3}$
		$K_2 = 7,0 \cdot 10^{-7}$
Хлорнуватиста	HClO	$K_1 = 3,0 \cdot 10^{-8}$

1	2	3
Селенатна	H_2SeO_4	$K_2 = 1,3 \cdot 10^{-2}$
Селенітна	H_2SeO_3	$K_1 = 2,4 \cdot 10^{-3}$
Флуоридна (плавикова)	HF	$K_1 = 6,8 \cdot 10^{-4}$
Оксалатна (щавлева)	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$K_1 = 5,6 \cdot 10^{-2}$
		$K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$
Етанова (оцтова)	CH_3COOH	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-5}$
Амінооцтова (гліцин)	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-10}$
Бензойна	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$K_1 = 6,2 \cdot 10^{-5}$
Винна	$(\text{CHOH})_2(\text{COOH})_2$	$K_1 = 9,1 \cdot 10^{-4}$
		$K_2 = 4,3 \cdot 10^{-5}$
Мурашина	HCOOH	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-4}$
Дихлороцтова	CHCl_2COOH	$K_1 = 5,0 \cdot 10^{-2}$
Трихлороцтова	CCl_3COOH	$K_1 = 2,0 \cdot 10^{-1}$
Молочна	$\text{CH}_3\text{CHOH} - \text{COOH}$	$K_1 = 1,4 \cdot 10^{-4}$
Основи		
Амоніаку розчин	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$K_1 = 1,8 \cdot 10^{-5}$
Барій гідроксид	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$K_2 = 2,3 \cdot 10^{-1}$
Берилій гідроксид	$\text{Be}(\text{OH})_2$	$K_2 = 5,0 \cdot 10^{-11}$
Кальцій гідроксид	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$K_2 = 4,0 \cdot 10^{-2}$
Літій гідроксид	LiOH	$K_1 = 6,8 \cdot 10^{-1}$
Плюмбум гідроксид	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$K_1 = 9,6 \cdot 10^{-4}$
		$K_2 = 3,0 \cdot 10^{-8}$
Аргентум гідроксид	AgOH	$K_1 = 1,1 \cdot 10^{-4}$
Цинк гідроксид	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$K_2 = 1,5 \cdot 10^{-9}$
Гідроксиламін	$\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$K_1 = 9,6 \cdot 10^{-9}$

ПОКАЗНИКИ ЗАЛОМЛЕННЯ РОЗЧИНІВ РЕЧОВИН

$[n]_D^{20}$	NH_4Cl	Глю- коза	KBr	KI	KCl	$\text{CaCl}_2 \cdot$ $6\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgSO}_4 \cdot$ $7\text{H}_2\text{O}$	NaBr	NaI	NaCl
1,3340	0,50	0,70	0,80	0,75	0,77	0,85	1,05	0,75	0,71	0,60
1,3350	1,00	1,40	1,70	1,53	1,54	1,71	2,09	1,50	1,41	1,20
1,3360	1,50	2,10	2,60	2,30	2,31	2,56	3,10	2,26	2,10	1,76
1,3370	2,00	2,80	3,43	3,05	3,08	3,42	4,13	3,00	2,80	2,32
1,3380	2,50	3,50	4,30	3,80	3,85	4,28	5,15	3,74	3,49	2,91
1,3390	3,00	4,20	5,20	4,58	4,67	5,15	6,20	4,50	4,20	3,52
1,3400	3,50	4,90	6,10	5,35	5,46	6,00	7,35	5,24	4,88	4,15
1,3410	4,00	5,60	6,90	6,10	6,24	6,90	8,45	6,00	5,58	4,77
1,3420	4,50	6,30	7,80	6,85	7,04	7,79	9,65	6,76	6,27	5,37
1,3430	5,00	7,00	8,70	7,60	7,84	8,65	10,70	7,54	6,96	6,00
1,3440	5,50	7,70	9,60	8,40	8,64	9,50	11,80	8,32	7,65	6,63
1,3450	6,00	8,40	10,50	9,15	9,44	10,40	12,95	9,06	8,35	7,20
1,3460	6,50	9,10	11,30	9,93	10,24	11,20	14,05	9,81	9,04	7,82
1,3470	7,00	9,80	12,20	10,70	11,05	12,10	15,22	10,57	9,74	8,45
1,3480	8,00	10,50	13,10	11,75	11,87	13,00	16,34	11,32	10,45	10,00
1,3490	8,50	11,20	14,00	12,25	12,68	13,90	17,50	12,09	11,15	9,67
1,3500	9,00	11,90	14,80	13,00	13,50	14,78	18,70	12,88	11,85	10,30
1,3510	9,50	12,60	15,70	13,78	14,32	15,67	19,90	13,67	12,55	11,00
1,3520	10,00	13,30	16,60	14,55	15,14	16,57	21,10	14,46	13,26	11,65
1,3530	10,50	14,00	17,50	15,35	15,97	17,45	22,20	15,25	13,97	12,30
1,3540	11,00	14,70	18,40	16,13	—	18,36	23,45	16,03	14,67	13,00

- для води $[n]_D^{20} = 1,3333$

**СТУПЕНІ ДИСОЦІАЦІЇ ДЕЯКИХ КИСЛОТ,
ОСНОВ І СОЛЕЙ У 0,1 Н РОЗЧИНАХ (18°C)**

Електроліт	Ступінь дисоціації, %	Електроліт	Ступінь дисоціації, %
Кислоти		Натрій гідроксид	84
Хлоридна	92	Барій гідроксид	92
Нітратна	92	Амоній гідроксид	1,3
Сульфатна	58	Солі	
Сульфідна	34	Калій хлорид	86
Ортофосфатна	27	Амоній хлорид	85
Оцтова	1,3	Натрій хлорид	84
Карбонатна	0,17	Калій нітрат	83
Сульфідна	0,07	Аргентум нітрат	81
Ціанідна	0,01	Натрій ацетат	79
Ортоборна	0,01	Цинк хлорид	73
Основи		Натрій сульфат	69
Калій гідроксид	89	Купрум(II) сульфат	40

ГУСТИНА ВОДИ ПРИ РІЗНИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Температура, °С	Густина, г/см ³	Температура, °С	Густина, г/см ³	Температура, °С	Густина, г/см ³
15	0,99807	20	0,99717	25	0,99601
16	0,99791	21	0,99696	26	0,99575
17	0,99774	22	0,99669	27	0,99548
18	0,99756	23	0,99651	28	0,99520
19	0,99737	24	0,99626	29	0,99491

З М І С Т

ВСТУП	4
З історії аналітичної хімії.	5
ПРЕДМЕТ І МЕТОДИ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ	6
Методи аналітичної хімії.	7
Методи виконання аналітичної реакції	8
Аналітичні сигнали методів якісного аналізу	9
Класифікація аналітичних реакцій	10
Окремі стадії хімічного аналізу.	11
Основні поняття в аналітичній хімії.	13
Правила роботи в аналітичній лабораторії і техніка безпеки.	15
ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ	19
Вимоги до реакцій в якісному аналізі	21
Якісний аналіз катіонів.	22
Загальна характеристика катіонів I аналітичної групи.	22
Загальна характеристика катіонів II аналітичної групи	25
Загальна характеристика катіонів III аналітичної групи	27
Загальна характеристика катіонів IV аналітичної групи	30
Загальна характеристика катіонів V аналітичної групи	32
<i>Лабораторна робота №1. Вивчення якісних реакцій катіонів</i>	33
Аналітична класифікація аніонів	35
I аналітична група аніонів	35
II аналітична група аніонів	36
III аналітична група аніонів.	38
<i>Лабораторна робота №2. Вивчення якісних реакцій аніонів.</i>	39
<i>Лабораторна робота №3. Контрольний аналіз, визначення</i> <i>катіонів та аніонів в індивідуальній речовині</i>	41
Дослід 1. Попередні випробування	41
Дослід 2. Систематичний хід аналізу речовини	42
Контрольні запитання	44
КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ	45
Аналітичні терези	45
Загальні правила зважування.	48
Лабораторний посуд та обладнання	51

Гравіметричний (ваговий) аналіз	55
Розрахунки в гравіметричному аналізі	57
Похибки в гравіметричному аналізі	58
<i>Лабораторна робота №4. Аналітичні терези, вправи зі зважуванням. Гравіметричний аналіз.</i>	59
Дослід 1. Зважування хімічного посуду	59
Дослід 2. Приготування 0,1 М розчину NaOH.	60
Дослід 3. Визначення вмісту кристалізаційної води у кристалогідратах.	61
Дослід 4. Визначення вологості зерна гравіметричним методом	62
Контрольні запитання.	63
Титриметричний аналіз	65
Основні методи титриметричного аналізу.	67
Розрахунки в титриметричному аналізі	67
Операції титриметричного аналізу.	68
Метод кислотно-основного титрування	71
Індикатори кислотно-основного титрування.	71
Криві титрування. Вибір індикатору	72
<i>Лабораторна робота №5. Кислотно-лужне титрування</i>	76
Дослід 1. Встановлення нормальної концентрації розчину кислоти	76
Дослід 2. Визначення вмісту луку у розчині	78
Дослід 3. Визначення кислотності молока та молочних продуктів	79
Дослід 4. Визначення кислотності пива.	80
Дослід 5. Визначення кислотності борошна	81
Контрольні запитання	83
Методи окисно-відновного титрування (редоксиметрія).	85
Перманганатометричне титрування	85
Контрольні запитання.	87
Йодометричне титрування.	88
<i>Лабораторна робота №6. Визначення концентрації аскорбінової кислоти (вітаміну С) у соках та фруктах.</i>	90
Дослід 1. Визначення титру розчину йоду.	90

Дослід 2. Визначення концентрації аскорбінової кислоти йодометричним методом	90
Титрування методом осадження	91
Аргентометрія.	92
Лабораторна робота №7. Визначення хлорид-іонів у воді.	94
Дослід 1. Якісне визначення	94
Дослід 2. Кількісне визначення.	95
Комплексометричне титрування	95
Лабораторна робота №8. Визначення загальної твердості води.	
Визначення вмісту кальцію і магнію у воді.	97
Дослід 1. Визначення твердості води.	99
Дослід 2. Визначення кількості іонів кальцію і магнію у воді.	100
Контрольні запитання.	102
СТАТИСТИЧНА ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАТІВ АНАЛІТИЧНИХ	
ВИМІРЮВАНЬ.	103
Лабораторна робота №9. Побудова градуовального графіка	
методом найменших квадратів	105
Лабораторна робота №10. Статистична обробка експерименту.	
Представлення результатів аналізу	107
ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ	109
Кондуктометрія.	109
Лабораторна робота №11. Кондуктометричне титрування.	112
Контрольні запитання.	115
Електрохімічні методи аналізу. Потенціометрія	116
Лабораторна робота №12. Потенціометричне титрування.	119
Контрольні запитання	121
ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	122
Рефрактометрія.	122
Лабораторна робота №13. Рефрактометрія	125
Дослід 1. Дослідження залежності показника заломлення розчину від концентрації речовини.	127
Дослід 2. Визначення показників заломлення індивідуальних речовин	128
Контрольні запитання	128

Спектрофотометрія	129
Методи визначення концентрації речовини	130
Лабораторна робота №14. Фотоколориметрія	133
Дослід 1. Визначення концентрації розчину Cu^{2+}	136
Дослід 2. Фотометричне визначення вмісту Fe^{3+} в розчині	138
Контрольні запитання	139
Поляриметрія.	140
Лабораторна робота №15. Поляриметрія	143
Контрольні запитання	148
ПЕРЕЛІК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	149
ДОДАТКИ	150
Додаток 1. Аналітичні фактори f , що використовуються у гравіметричному аналізі	151
Додаток 2. Числові значення критерію Ст'юдента $t(P, n-1)$	151
Додаток 3. Значення Q для різних значень довірчої вірогідності	152
Додаток 4. Фізичні величини, їх позначення і одиниці	152
Додаток 5. Розчинність та добутки розчинності електролітів (18-25°C)	153
Додаток 6. Основні позначення при кількісних розрахунках з хімії ...	154
Додаток 7. Множники та їх найменування для позначення кратних і часткових фізичних величин.	156
Додаток 8. Найменування множників для кількісних характеристик сполук.	156
Додаток 9. Розчинність основ і солей (г/ 100 см ³ води) при 18°C.	156
Додаток 10. Густина водних розчинів деяких речовин при 20°C (г/мл) ...	157
Додаток 11. Константи дисоціації	158
Додаток 12. Показники заломлення розчинів речовин.	160
Додаток 13. Ступені дисоціації деяких кислот, основ і солей у 0,1 н розчинах (18°C).	161
Додаток 14. Густина води при різних температурах.	161