

Більченко М.М.

**ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ
З АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ**

КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

СУМИ 2007

УДК

ББК

Рекомендовано до друку вченою радою Сум ДПУ ім. А.С. Макаренка

Рецензенти:

Стародуб В. О . - доктор хімічних наук, професор (Харківський національний університет ім. В.Каразіна);

Кравченко М.Й. - кандидат хімічних наук, доцент (Сумський національний аграрний університет);

Касьяненко Г.Я. – кандидат хімічних наук, доцент (Сумський державний педагогічний університет ім. А.С. Макаренка)

Більченко М.М.

Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Кількісний аналіз: навчальний посібник.

У навчальному посібнику наведені лабораторні роботи практикуму з аналітичної хімії. Практикум передбачає ознайомлення з хімічними та фізико-хімічними методами кількісного аналізу. Опис лабораторних робіт поданий за схемою: теоретичне обґрунтування методу аналітичного визначення, мета і завдання роботи, засоби виконання роботи, хід роботи, розрахунки за результатами вимірювань, контрольні запитання. Крім того, у посібнику є розділ, де наведені методики аналітичних робіт прикладного характеру, які можуть бути використані в індивідуальній науково-дослідній роботі студентів. Пропонований лабораторний практикум укладено відповідно до навчальної програми з аналітичної хімії для студентів природничих спеціальностей вищих навчальних закладів.

З М І С Т

Передмова	
Загальні правила виконання лабораторних робіт.....	
Правила техніки безпеки у хімічній лабораторії.....	
Правила виконання розрахунків.....	
Статистична обробка результатів аналітичних вимірювань.....	
Гравіметричний аналіз	
Лабораторна робота №1	
Аналітичні терези. Вправи по зважуванню.....	
Лабораторна робота №2	
Визначення кристалізаційної води у кристалогідраті $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Лабораторна робота №3	
Визначення Барію у кристалогідраті $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Лабораторна робота №4	
Визначення Ніколу з диметилглюксимом.....	
Титриметричний аналіз	
Лабораторна робота №5	
Визначення вмісту натрій гідроксиду.....	
Лабораторна робота №6	
Визначення вмісту натрій гідроксиду та натрій карбонату при їх сумісному знаходженні.....	
Лабораторна робота №7	
Визначення складу сольової суміші $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaCl}$	
Лабораторна робота №8	
Визначення вмісту HCl та H_3BO_3 при їх сумісному знаходженні.....	
Лабораторна робота №9	
Визначення твердості води методом комплексонометрії.....	
Лабораторна робота № 10	
Визначення вмісту Ферум (III) методом комплексонометрії.....	
Лабораторна робота №10	
Визначення вмісту Ферум(II) у солі Мора методом перманганатометрії.....	
Лабораторна робота №11	
Визначення вмісту аскорбінової кислоти у водних розчинах методом йодометрії.....	

Лабораторна робота №12
Визначення вмісту натрій хлориду у кам'яній солі методом
осадження (спосіб Мора).....

Фізико-хімічні методи аналізу.....

Електрохімічні методи. Пряма потенціометрія.....

Лабораторна робота №13
Визначення рН водних розчинів методом йонометрії.....

Лабораторна робота №14
Визначення фторидів методом йонометрії.....

Потенціометричне титрування
Лабораторна робота №15
Потенціометричне титрування водних розчинів кислот і основ.....

Лабораторна робота № 16
Потенціометричне визначення Ферум (II) у присутності Ферум (III)

Оптичні методи.....

Лабораторна робота №17
Фотометричне визначення Fe^{3+} у формі тіоціанатного комплексу.....

Лабораторна робота №18
Фотометричне визначення Ферум (III) із сульфосаліциловою кислотою.....

Лабораторна робота №19
Фотометричне визначення Титану (IV) методом порівняння.....

Лабораторна робота №20
Визначення вмісту сполук Купруму і Цинку у природній воді методом атомно-абсорбційної спектроскопії.....

Йонобмінна хроматографія.....

Лабораторна робота № 21
Визначення вмісту йонів Натрію методом йонобмінної хроматографії.....

Лабораторна робота № 22
Визначення методом йонобмінної хроматографії йонів Натрію і амонію за умо-
ви їх сумісного знаходження.....

Практичне застосування методів кількісного аналізу

Робота 1. Визначення кислотності ґрунту.....

Робота 2. Визначення вмісту гумусу у ґрунті.....

Робота 3. Визначення нітратів і фторидів у ґрунті.....

Робота 4. Визначення фторидів у природній воді методом добавок.....

Робота 5. Визначення вмісту Cr(III) і Cr(VI) у поверхневих водах.....

Робота 6. Визначення сульфатів у природній воді методом турбідиметрії ..	
Робота 7. Визначення ПАР у забруднених водах	
Робота 8. Визначення окиснюваності природної води.....	
Робота 9. Визначення хлору у воді.....	
Робота 10. Визначення Нітрогену у мінеральних добривах.....	
Робота 11. Визначення P_2O_5 у суперфосфаті.....	
Робота 12. Визначення H_2O_2 у пергідролі.....	
Додатки.....	
Література.....	

ПЕРЕДМОВА

Курс аналітичної хімії входить до циклу дисциплін природничої або практичної підготовки фахівців з природничих спеціальностей у вищих навчальних закладах.

У вивченні аналітичної хімії значна увага приділяється лабораторному практикуму, який надає можливість студентам оволодіти комплексом практичних навичок та умінь у виконанні експериментальних робіт з хімічного аналізу.

Одним із основних завдань аналітичної хімії є визначення та ідентифікація речовини. Мета кількісного аналізу – визначення кількості складових частин речовини та їх співвідношення. Методи кількісного аналізу знайшли широке застосування в дослідженнях природничих наук, а також у галузях прикладної діяльності людини.

В основу будь-якого кількісного експериментального дослідження покладається точне вимірювання. Таким є вимірювання маси речовини за допомогою дуже точного приладу – аналітичних терезів. Висновки про кількісний склад речовини можна зробити вимірюючи не тільки масу речовини, але й інші фізичні властивості – оптичні, електричні, магнітні, які є функцією кількості речовини. Множину методів кількісного аналізу, в залежності від досліджуваних властивостей, класифікують на три групи, які мають умовні межі поділу: хімічні, фізичні, фізико-хімічні.

Пропонований лабораторний практикум укладено відповідно до навчальної програми з аналітичної хімії для студентів природничих спеціальностей.

У навчальному посібнику наведені лабораторні роботи, які знайомлять студентів з хімічними методами кількісного аналізу – гравіметричним та титриметричним, а також з фізико-хімічними методами – електрохімічними та оптичними. Навчальний посібник містить дещо більшу кількість лабораторних робіт ніж цього дозволяє плановий обсяг академічних годин. Це дає можливість викладачу, керуючись практичними можливостями, планувати до виконання лабораторні роботи за вибором. Крім того, у посібнику є розділ, де наведені ме-

тодики аналітичних робіт прикладного характеру, які можуть бути використані в індивідуальній науково-дослідній роботі студентів.

Під час укладання посібника використані навчальні видання і збірники стандартизованих методик хімічного аналізу. Всі лабораторні роботи апробовані у навчальному лабораторному практикумі. Методики, покладені в основу лабораторних робіт, передбачають використання малих кількостей речовин, що відповідає сучасній тенденції впровадження у лабораторний практикум напівмікрометоду.

Опис лабораторних робіт поданий за такою схемою: теоретичне обґрунтування методу аналітичного визначення, мета і завдання роботи, засоби виконання роботи, хід роботи (методика аналітичного визначення), розрахунки за результатами вимірювань. До кожної лабораторної роботи наведені контрольні запитання, які дають змогу студентам більш повно зрозуміти сутність та зміст теоретичних основ та практичних понять методів кількісного аналізу, а також орієнтують їх на самостійну роботу з навчальною літературою.

У таблицях додатків наведений довідковий матеріал, необхідний для виконання розрахунків за результатами аналітичних вимірювань.

У посібнику використовується сучасна хімічна термінологія і номенклатура, система позначень, які рекомендовані українською національною комісією з хімічної термінології і номенклатури.

Загальні правила виконання лабораторних робіт

Лабораторні роботи з аналітичної хімії є складовою частиною програми навчальної дисципліни. Метою лабораторного практикуму є одержання студентами нових знань, придбання навичок моделювання та проведення аналітичного експерименту, наукове пояснення результатів хімічного аналізу.

На початку лабораторного практикуму студент повинен бути ознайомлений з правилами техніки безпеки роботи у хімічній лабораторії, а також повинен володіти основними прийомами техніки хімічного експерименту.

Успішне виконання лабораторної роботи передбачає достатню теоретичну підготовку студента, яка досягається на практичних заняттях і за рахунок самостійної роботи. Проведення хімічного аналізу потребує впевненого розуміння процесів, на яких ґрунтуються хіміко-аналітичні операції.

Важливу роль, інколи навіть визначальну, відіграє вміння експериментатора використовувати обладнання та реактиви, підтримувати у належному порядку робоче місце, а також раціонально планувати робочий час.

Для успішного виконання лабораторних робіт слід дотримуватись таких правил та рекомендацій:

- запорукою досягнення мети лабораторної роботи є чистота і порядок на робочому місці, ретельність та охайність у виконанні експериментальних операцій;
- лабораторне обладнання, хімічний посуд повинні відповідати вимогам методики аналізу. Скляний посуд необхідно тримати чистим, перед початком роботи – ретельно мити миючими засобами. Необхідно слідкувати за чистотою реактивів загального та індивідуального користування. Слід пам'ятати – одна із причин похибки у результаті аналізу – це забруднені реактиви та посуд;
- під час виконання роботи треба бути уважними і зосередженими. Необережність, неуважність, порушення правил поведінки можуть призвести не лише до помилок у роботі, але і до нещасного випадку;

- у роботі з реактивами слід знати їх хімічні та фізичні властивості. Звертають увагу на кваліфікацію реактивів, для сухих речовин беруть до уваги наявність кристалізаційної води, для рідин та розчинів – на густину та концентрацію;
- для приготування розчинів використовують спеціальний, вимірювальний посуд, попередньо ознайомившись з прийомами роботи з посудом спеціального призначення. Приготування розчинів у великих кількостях не допускається;
- розчинення летких, отруйних речовин, а також розбавлення концентрованих розчинів кислот та лугів виконують у витяжній шафі, дбаючи про безпеку особисту та інших присутніх у лабораторії;
- слідкуйте за тим, щоб усі реактивні банки і склянки мали етикетки з написом назви речовини та її вмісту;
- приступаючи до виконання лабораторної роботи необхідно повністю уявляти хід роботи і бути переконаним у повному розумінні деталей експерименту. При виконанні роботи необхідно дотримуватись методики аналізу, як у послідовності так і в умовах виконання дослідів. Можливі зміни у методиці аналізу можуть бути внесені тільки з дозволу викладача;
- раціонально використовуйте робочий час, деякі операції експерименту можуть бути поєднані у часі, якщо це не суперечить правилам техніки безпеки;
- результати вимірювань і спостережень потрібно реєструвати у робочому журналі не користуючись чернетками та не покладаючись на пам'ять. Для встановлення похибки визначення результати аналізу математично обробляють;
- результати вимірювань та обчислень рекомендується подавати у формі таблиці, стовпці і рядки якої повинні мати нумерацію або назву вимірюваної величини. Для встановлення закономірності, результати вимірювань та обчислень доцільно обробляти графічно. Графіки, виконані на

окремих аркушах міліметрового або діаграмного паперу, слід підклеювати до лабораторного журналу;

З метою раціонального використання результатів експерименту та ефективного сприйняття письмової інформації рекомендується уніфікована форма і послідовність запису виконання лабораторної роботи та результатів вимірювань.

1. Дата виконання роботи.
2. Назва лабораторної роботи (експерименту).
3. Визначення мети і завдань роботи.
4. Коротке теоретичне обґрунтування і хід виконання роботи (за необхідності виконуються попередні розрахунки, замальовується схема установки для експерименту).
5. Таблиці для безпосереднього запису результатів вимірювань та попередніх розрахунків.
6. Обчислення за результатами вимірювань. Побудова графічних залежностей. Визначення похибки аналітичного визначення.
7. Висновки.

Лабораторна робота вважається завершеною після складання усного звіту викладачу про основні результати експерименту та висновки.

Результати виконання лабораторної роботи оцінює викладач, враховуючи теоретичний рівень підготовки студента, правильність виконання методики аналізу, точність отриманих результатів.

Правила техніки безпеки в хімічній лабораторії

Робота в хімічній лабораторії передбачає використання хімічних реактивів, які є отруйними та вогнєнебезпечними. Під час виконання експериментальних робіт користуються водою, газом та електроприладами, тому на початку лабораторного практикуму студенти повинні отримати вказівки викладача щодо особливостей роботи в хімічній лабораторії та інструкцію з правил техніки безпеки.

Правила техніки безпеки містять такі вимоги та рекомендації:

1. Необхідно знати місцезнаходження у лабораторії та вміти застосовувати найпростіші засоби пожежогашіння та надання першої медичної допомоги.
2. У хімічній лабораторії заборонено працювати та залишатися одному.
3. У хімічній лабораторії слід працювати у спецодязі (халаті).
4. У лабораторії заборонено виконувати дослід, які не передбачені лабораторною роботою.
5. Лабораторне обладнання, прилади, установки спеціального призначення використовуються за дозволом викладача чи лаборанта після ознайомлення з порядком роботи.
6. Дослід із застосуванням концентрованих розчинів кислот, а також інших реагентів, які містять леткі токсичні речовини, амоніак, бром, хлор, оксиди Нітрогену, оксиди Сульфуру та інші, необхідно виконувати у витяжній шафі.
7. Не можна залишати без нагляду електронагрівальні прилади, водяні бані, газові пальники з полум'ям.
8. Неприпустимим є виконання дослідів із вогнєнебезпечними речовинами поблизу пальника з відкритим полум'ям.
9. Гарячі предмети слід ставити на керамічну плитку чи спеціальні термостійкі підставки.

10. При нагріванні розчинів у пробірці слід користуватися пробіркотримачем, уникаючи місцевого перегріву рідини. Нагрівання безпечніше здійснювати у водяній бані.
11. При вимірюванні об'єму летких і отруйних рідин слід користуватися мірними циліндрами і піпетками з гумовою грушею.
12. Для виконання операцій із термoeфектами (нагрівання, приготування розчинів) використовуйте тільки термостійкий тонкостінний скляний та фарфоровий посуд.
13. Нагрівання водних розчинів слід здійснювати у скляному термостійкому посуді на електроплитках.
14. У випадку попадання на шкіру розчину концентрованої кислоти, уражену ділянку тіла ретельно витріть сухою серветкою і змийте великою кількістю води, після чого промийте розбавленим розчином питної соди. Розчин луку змивайте до зникнення відчуття мильної слизькості. У разі відчуття опіку необхідно звернутися до лікаря.
15. Потрібно економно витрачати хімічні реактиви, дистильовану воду, електроенергію, газ.
16. У лабораторії не слід вживати їжу, а також пити воду з хімічного посуду.
17. Після закінчення лабораторної роботи необхідно навести порядок на робочому місці і ретельно вимити руки.
18. Студенти, які свідомо порушують правила техніки безпеки, до роботи у хімічній лабораторії не допускаються.

1.2. Правила виконання розрахунків за результатами вимірювань

Завданням кількісного аналізу є одержання чисельного значення певної фізичної величини. Результати вимірювань у вигляді чисел, як правило математично обробляють. Внаслідок обчислень необхідно зберегти точність вимірювання, проте завищена точність теж є грубою помилкою.

Результат вимірювання є наближеним числом. Результат математичної операції з наближеним числом є також наближеним числом, що може мати недостовірні цифри, які треба відкинути. Результат обчислень не може бути більш точним, ніж будь-яке із вихідних чисел.

Величини, які одержані в результаті вимірювань, характеризуються деякою похибкою, яка зумовлена точністю вимірювання. Так, технічні терези вимірюють вагу з точністю до 0,01 г, а аналітичні терези – з точністю до 0,0001г. Правильним буде такий запис значення вимірюваної величини, у якому тільки остання цифра є недостовірною. Наприклад, величина маси речовини в 1,24 г показує, що вимірювання проведено з точністю до 0,01 г. Абсолютна недостовірність вимірюваної величини складає 0,01 г. Якщо масу визначати на аналітичних терезах, то її значення в 1,2524 г показує, що абсолютна недостовірність результату складає 0,0001 г.

Отже, абсолютна недостовірність має ті ж одиниці що й вимірювана величина. Відносна недостовірність – величина безрозмірна і визначається як відношення абсолютної недостовірності до значення вимірюваної величини (як правило у відсотках). Приклад: $m = 2,53$ г; абсолютна недостовірність = 0,01 г; відносна недостовірність = $(0,01 / 2,53) \cdot 100\% = 0,4 \%$.

Якщо в розрахунках використовують результати вимірювань з різною абсолютною недостовірністю, недостовірність кінцевої величини визначається найбільш недостовірним результатом.

Запис результату вимірювання за шкалою приладу чи вимірювального посуду може містити достовірні і недостовірні цифри; достовірними вважаються ті, що відповідають поділкам шкали, недостовірними вважаються цифри отримані внаслідок відліку між поділками шкали.

Результатом вимірювання має бути число із значущих цифр. Кількість значущих цифр визначає точність числа. Значущими цифрами числа називаються всі його цифри, окрім нулів, які стоять зліва. Наприклад, число 450 містить 3 значущих цифри, число 10,25 – 4 значущих цифри, число 0,052 – 2 значущих цифри. Нуль у числах може бути значущою і незначущою цифрою. Нулі, які знаходяться у числі між іншими цифрами, завжди є значущими. Нулі в кінці числа теж є значущими. Нулі, які знаходяться на початку числа, є незначущими і використовуються для зазначення місця коми десяткового дробу. В такому випадку нулі краще виключити, а число записати з використанням множника 10^n . Приклад: $0,0001 - 1 \cdot 10^{-4}$. Якщо у числі 200 одна значуща цифра, його слід записати $2 \cdot 10^2$, якщо три – $2,00 \cdot 10^2$.

При проведенні математичних операцій число значущих цифр у результаті обчислення визначається точністю заданих, вихідних чисел.

При додаванні і відніманні точність результатів повинна дорівнювати найменшій точності вихідних чисел. Тобто, кількість значущих цифр суми або різниці визначається кількістю значущих цифр числа з найменшою кількістю десяткових знаків. Приклад: $0,537 + 0,018 + 0,25 = 0,81$.

Числа з показниками ступеня трансформують до чисел з найбільшим значенням показника. Приклад: $4 \cdot 10^{-5} + 3,0 \cdot 10^{-2} = 0,004 \cdot 10^{-2} + 3,0 \cdot 10^{-2} = 3,0 \cdot 10^{-2}$.

При множенні та діленні результат обчислення повинен мати стільки значущих цифр, скільки їх має число із тих що увійшли до розрахунку, в якому значущих цифр найменше. Приклад: $0,12 \cdot 9,6784 = 1,2$.

При піднесенні числа до степеня одержане число має стільки ж цифр скільки їх має число в основі. Приклад: $1,25^2 = 1,56$.

Відносна недостовірність результату збільшується в число разів, що дорівнює показнику степеня. Наприклад, при піднесенні до квадрату вона подвоюється.

При логарифмуванні кількість значущих цифр у мантиї дорівнює кількості цифр, яку має нестепеневий член числа. Характеристика логарифма не входить до числа значущих цифр, вона зазначає порядок числа під знаком логарифма. Приклад: $\lg 0,10 \cdot 10^{-2} = -3,00$.

При обчисленні антилогарифма числа, кількість значущих цифр зменшується. Приклад: $\text{antlg } 10,23 = 1,7 \cdot 10^{10}$.

У проміжних результатах достатньо зберігати на одну недостовірну цифру більше, ніж того вимагають правила округлення, а в кінцевому результаті недостовірна цифра округлюється.

Виконуючи розрахунки слід пам'ятати про те, що точність результатів обчислень обмежується точністю вимірювань. Математичні дії можуть давати більшу кількість значущих цифр ніж результат вимірювання, але це не підвищує точність аналітичного визначення.

Статистична обробка результатів аналітичних вимірювань

При проведенні 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 або $\bar{x}$. Відхилення результату аналітичного визначення від істинного значення (μ) 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, використання 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.

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

Абсолютна похибка має знак і одиниці вимірювання величини x .

Відносною похибкою визначення називають відношення абсолютної похибки до істинного значення вимірюваної величини.

$$\Delta x_i / \mu \cdot 100\%.$$

Відносна похибка не має знаку.

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).

$$\bar{x} = 1/n \sum x_i,$$

де x_i - окреме одиничне вимірювання, n – вибірка (число паралельних вимірювань, визначень). Якщо число n приймає великі значення, тоді $\bar{x} \rightarrow \mu$, тобто, середнє арифметичне представляє деяке наближення до істинного значення.

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

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

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

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

4. **Інтервал довірчих значень** – дає оцінку точності методу і правильності результатів аналізу за умови відсутності систематичної похибки. Він вказує, в яких межах найбільш ймовірна відповідність середнього значення $\bar{x}$ істин-

ному μ . Інтервал довірчих значень визначається кривою t – розподілу Стюдента і обчислюється за формулою:

$$\delta = x \pm \mu = \pm t_{p,n} S_x,$$

де S_x – стандартне відхилення середнього,

$t_{p,n}$ – коефіцієнт Стюдента при довірчій ймовірності P в залежності від кількості визначень n . Значення коефіцієнтів Стюдента при різних P і n містять довідники (див. додатки, табл.1);

δ – найбільш ймовірна похибка аналізу при обраній довірчій ймовірності. Чим більше число паралельних визначень n тим менший довірчий інтервал, тим 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 ймовірне значення) вимірюваної величини знаходиться у довірчому інтервалі:

$$\mu = x \pm \delta.$$

Доцільно розрахувати відносну похибку визначення :

$$\pm \delta/x \cdot 100\%$$

Для одержання правильних (надійних) результатів аналізу встановлюють статистичну достовірність середнього значення x , тобто необхідно визначити сумнівні результати, отримані внаслідок грубої помилки. Для виявлення сумнівного результату при $3 < n < 10$ використовують Q –критерій:

$$Q = x_1 - x_2 / R,$$

де x_1 – значення, яке викликає сумнів; x_2 – сусіднє з ним значення; R - розмах варіювання, дорівнює $x_{max} - x_{min}$. Розраховану величину Q порівнюють із табличним значенням $Q(P, n)$, (див. додатки, табл. 2). Якщо $Q > Q(P, n)$, то це вказує на наявність грубої помилки і сумнівний результат не беруть до уваги у статистичних розрахунках.

У навчальному лабораторному практикумі для зменшення похибок аналітичних вимірювань доцільно застосовувати статистичну обробку, обчислювати середнє арифметичне і оцінювати відтворюваність результатів аналізу.

Г Р А В І М Е Т Р И Ч Н И Й А Н А Л І З

Гравіметричний аналіз (гравіметрія) – хімічний метод кількісного аналізу, який полягає у вимірюванні маси речовини, яку визначають, або її складових частин, які можуть бути виділені у хімічно чистому стані.

Теоретичну основу гравіметрії складають закон еквівалентів та закон сталості складу.

Гравіметричний аналіз належить до класичних методів кількісного визначення речовини. Класичні методи ґрунтуються на реакціях хімічної взаємодії трьох типів: кислотно-основні реакції, окисно - відновні реакції та реакції комплексоутворення.

У процесі гравіметричного аналізу компонент, що визначається може відганятися у формі леткої сполуки (метод відгонки), або осаджуватися у формі малорозчинної сполуки (метод осадження). За методом осадження, складову частину проби речовини осаджують у формі малорозчинної сполуки, яка має бути якомога менш розчинною, мати сталий хімічний склад, а також добре відокремлюватись від маточного розчину.

Гравіметрія є досить простим і точним, хоча тривалим методом кількісного аналізу. Гравіметрія – це абсолютний метод хімічного аналізу. У гравіметрії відсутня стандартизація чи градуювання за еталоном, що є достоїнством методу.

Гравіметричне визначення здійснюється у послідовності операцій:

- 1) відбір середньої проби речовини, яка є об'єктом аналізу;
- 2) взяття точної наважки досліджуваного зразка речовини;
- 3) переведення наважки речовини у розчин;
- 4) осадження речовини (одержання осаджуваної форми речовини);
- 5) фільтрування та промивання осаду;
- 6) висушування та прожарювання осаду (одержання гравіметричної форми);
- 7) визначення маси речовини у гравіметричній формі;
- 8) обчислення за результатами аналізу.

Кожна операція аналізу повинна бути виконана у відповідності з методикою 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.

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

$$F = n \cdot M_1 / M_2,$$

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 у довідниках (див. додатки, табл.3).

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

Гравіметричний метод аналізу і на сьогодні залишається одним із кращих методів хімічного аналізу з високою точністю визначення і має широке застосування. Похибка гравіметричного визначення зазвичай не перевищує 0,1 – 0,2 %, а при застосуванні особливих заходів застереження, можна досягти точності визначення до 0,01%. Тому гравіметрію і надалі використовують як особливо точний метод кількісного аналізу для стандартизації та для оцінки правильності аналітичних визначень. Найбільш поширеними причинами систематичних похибок у гравіметричному визначенні є використання реактивів недостатньої чистоти, втрати речовини в результаті відокремлення від маточного розчину, застосування невідповідного фільтрувального матеріалу, порушення умов реакції осадження, недосконале виконання операції переведення осаджуваної форми речовини у гравіметричну форму.

В цілому гравіметричний метод кількісного аналізу є ефективним для визначення речовин, які є основними компонентами, містяться у великих кількостях. При цьому виявляються такі переваги методу як відсутність операції градуювання (калі бровки), 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 №1

Аналітичні терези, вправи по зважуванню

Аналітичним сигналом у гравіметрії є маса. Масу речовини вимірюють, зважуючи речовину. Вага речовини (P) є пропорційною її масі (m) :

$P = mg$, де g – прискорення сили тяжіння, величина стала.

Зважуючи речовину, порівнюють її масу з іншою, відомою масою за допомогою терезів. Відомі маси, які визначені з високою точністю, як правило у формі металевих гирь, називаються різноважками.

Класичні терези (механічні, електромеханічні) діють за принципом важеля першого роду. Основою терезів є коромисло, яке спирається на ребро призми, рис.1.

В умовах рівноваги моменти сил однакові:

$M_1 = M_2$, $P_1 l_1 = P_2 l_2$, $m_1 g l_1 = m_2 g l_2$, де $l_1 = l_2$, тоді $m_1 = m_2$.

m_1 , m_2 – маси речовини і гирі.

У електронних аналітичних терезах вмонтовані інтерфейси, які сполучають вузлові пристрої. Електронні терези мають засоби автоматизації для градування у діапазоні зважування з урахуванням температури.

Аналітичні терези – високоточний і дуже чутливий прилад. Точність зважування на аналітичних терезах до 0,0001г. Робота з аналітичними терезами дозволяється тільки після ретельного знайомства з їх будовою, правилами і технікою зважування.

Правила та порядок зважування на аналітичних терезах.

Аналітичні терези, як правило встановлюють у спеціальних кімнатах (вагових) де створюють умови захисту від механічних коливань різного походження. Терези розташовують на капітально встановлених столах чи інших горизонтальних поверхнях.

Кожні аналітичні терези мають набір гирь, які зберігаються у футлярі і розташовані у порядку зменшення маси. Кожен такий набір має пінцет для користування гирями.

Приступаючи до зважування необхідно мати при собі лабораторний журнал і ручку для запису результатів зважування.

Маса речовини, яка зважується, попередньо, як правило визначається на технохімічних терезах.

Сипучі речовини зважують у спеціальному посуді (бюксі, на годинниковому склі, у хімічному стакані), рідини – у щільно-закритому посуді. Предмети, які зважуються повинні бути чистими і сухими, мати температуру вагової кімнати.

Зважують на терезах зручно сидячи, не торкаючись стола з терезами. Перш ніж приступити до зважування слід уважно оглянути терези і набір гирь. Зважування завжди слід розпочинати з перевірки зрівноваження терезів. Якщо терези не зрівноважені, необхідно звернутись до викладача або лаборанта. Самостійне настроювання аналітичних терезів **забороняється!**

Вмикати терези слід при закритих бокових шторках. Вмикати чи вимикати терези (відкривати або закривати аретир) завжди треба плавним і повільним поворотом ручки, спостерігаючи за рухом коромисла. Предмет для зважування і різноважки встановлюють на шальки тільки при вимкнених терезах (при закритому аретирі). Предмет для зважування треба ставити на ліву шальку, а гирі – на праву, починаючи з найбільшої за масою з наступним зменшенням їх маси. Гирі більшої маси розташовують у центрі шальок. Гирі слід брати тільки пінцетом. На аналітичних терезах рівноваги досягають використовуючи міліграмові різноважки, якими управляють ручками – лімбами гирьового механізму.

Масу зваженого предмета визначають як суму мас різноважок від більшої до меншої, а також значень шкали лімбів і оптичної шкали. Тільки після запису маси зваженого предмета шальки терезів розвантажують.

Зважування слід виконувати у такій послідовності:

1. Терези вмикають і через 10–20 с за положенням нульової позначки шкали перевіряють стан зрівноваження. Якщо нульова позначка шкали не співпадає з відліковою рисою, то її положення корегують ручкою встановлення нуля. Терези вимикають.

2. Предмет, який зважують, встановлюють на ліву шальку терезів. На праву шальку встановлюють різноважки, сумарна маса яких орієнтовно близька до маси предмету.

3. Терези вмикають для з'ясування, яка шалька переважає. Підбір гирь на шальці повинен бути таким, щоб їх сумарна маса не перевищувала масу предмета на 1 г. Для більш швидкого виконання цієї операції, предмет зважують на технічних терезах.

4. Коли досягають правильного набору гирь на шальці, зрівноваження терезів продовжують здійснювати за допомогою механізму підбору міліграмових різноважок. Під час роботи з різноважками не забувають вимикати терези.

5. Зважування буде виконаним, якщо терези зрівноважені в межах шкали відліку міліграмів.

6. Результат зважування реєструють у лабораторному журналі і вимикають терези.

Аналітичні терези різних моделей мають особливості у конструкції і у системі управління, тому слід знайомитись з порядком роботи на терезах за інструкцією з експлуатації.

Електронні терези позбавлені такого практичного недоліку, як вправи з гирями, проте їх вартість, яка прямо залежить від точності, ще надовго затримає електричні терези у навчальних лабораторіях.

Мета і завдання

1. Практично ознайомитись з роботою аналітичних терезів .
2. Відпрацювати техніку зважування.
3. Визначити масу гравіметричного посуду.

Обладнання і реактиви

Технічні терези ТХ 200.

Аналітичні терези ВЛА 200 М або ВЛР 200.

Гравіметричний посуд (бюкс, тигель).

Виконання роботи

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

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 ексикаторі.

Для встановлення орієнтовної ваги посуду (грубе визначення) його спочатку зважують на технохімічних терезах з точністю до 0,02г. 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 формою:

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

Контрольні запитання

1. Які основні завдання кількісного аналізу?
2. Сформулюйте закони, що складають теоретичні основи гравіметрії.
3. За якими критеріями класифікують методи кількісного аналізу?
4. Дайте визначення поняттям „точність зважування”, „абсолютна і відносна похибка визначення”.

Лабораторна робота № 2

Визначення кристалізаційної води у кристалогідраті $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Вміст кристалізаційної води у кристалогідраті відповідає його хімічній формулі. Визначення кристалізаційної води дає можливість встановити (уточнити) хімічну формулу кристалогідрату. Це є одним із завдань гравіметрії.

Кристалізаційна вода видаляється висушуванням при певній температурі. Температура нагрівання, як правило вища за 100° і визначається структурними

властивостями кристалогідрату. Температура видалення кристалізаційної води із кристалогідрату $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в умовах атмосферного тиску дорівнює $120 - 125^\circ\text{C}$.

Мета і завдання

1. Опанувати операцію зважування речовини в умовах хімічного аналізу.
1. Визначити вміст кристалізаційної води у кристалогідраті $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
2. Встановити хімічну формулу досліджуваного кристалогідрату.

Обладнання і реактиви

Аналітичні терези ВЛА -200М, ВЛР-200

Сушильна шафа

Ексикатор, бюкс

Кристалогідрат $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Виконання роботи

Взяття наважки. Для взяття наважки використовують чистий і попередньо висушений до сталої маси бюкс. Оптимальна маса кристалогідрату для виконання цього аналізу має бути близько 1,5 г. Спочатку відбирають наважку кристалогідрату на технохімічних терезах, а потім встановлюють її масу точно на аналітичних терезах. Під час зважування на аналітичних терезах бюкс має бути закритий кришкою.

Висушування. Висушування кристалогідрату здійснюють у сушильній шафі за температури 120°C . Відкритий бюкс з наважкою (кришка бюкса зміщена або встановлена на ребро) розміщують у шафі і витримують при зазначеній температурі близько 1 год. По закінченні цього часу тигельними щипцями бюкс переносять в ексикатор для охолодження протягом 10 хв. Далі бюкс закритий кришкою зважують якомога швидко на аналітичних терезах. Цю операцію висушування і зважування повторюють. Якщо повторне зважування відрізняється від попереднього більш ніж на $0,0002\text{г}$, висушування продовжують до одержання сталої маси зразка солі. Зміна маси є ознакою неповного видалення

леткого компоненту (води). Якщо ж під час зважування спостерігається збільшення маси, то у даному випадку це є наслідком поглинання атмосферної воло- ги через нещільно закритий бюкс.

Результати всіх зважувань досліджуваного зразка заносять до лаборатор- ного журналу у формі таблиці.

№ досліджу	Маса бюкса, m_0 , г	Маса бюкса з наважкою, m_1 , г	Маса бюкса з наважкою після висушування, m_2 , г	Маса води у кристало-гідраті, г	Вміст води, %

Розрахунки за результатами зважувань. За різницею значень маси пус- того бюкса та результатів зважування встановлюють масу наважки кристалогі- драта до висушування і після висушування. За зміною маси зразка знаходять масу кристалізаційної води і обчислюють її вміст (%) у кристалогідраті та хімі- чну формулу досліджуваного зразка.

Якщо виходити з того, що об'єкт дослідження є стехіометричною сполу- кою, то можливим є встановлення абсолютної і відносної похибки визначення вмісту кристалізаційної води. Для цього виконують обчислення за хімічною формулою кристалогідрату і встановлюють теоретичне значення вмісту води у кристалогідраті $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

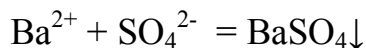
Контрольні запитання

1. Які сполуки називаються кристалогідратами? Наведіть приклади речо- вин кристалогідратів.
2. Поясніть, чому температура видалення кристалізаційної води вища за температуру видалення гігроскопічної води ?
3. Які чинники впливають на похибку визначення вмісту кристалізаційної води ?

Лабораторна робота №3

Визначення Барію у кристалогідраті $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Визначення Барію методом гравіметрії ґрунтується на реакції одержання малорозчинної сполуки BaSO_4 :



Осадження барій сульфату здійснюють сульфатною кислотою в розбавлених підкислених розчинах при нагріванні. Осаджувана і гравіметрична форми барій сульфату відповідають вимогам за методикою аналізу.

Мета і завдання

- 1.Ознайомитись та практично опанувати основні операції гравіметрії.
- 2.Визначити вміст Барію у досліджуваному зразкові $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Обладнання і реактиви

Аналітичні терези ВЛА- 200	Сульфатна кислота, $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$
Технохімічні терези	=2моль/л
Сушильна шафа	Хлоридна кислота, $c(\text{HCl}) = 2$
Муфельна піч	моль/л
Гравіметричний посуд(бюкс, тигель)	Розчин NH_4NO_3 , $\omega(\text{NH}_4\text{NO}_3)=$ 1%
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кристалічний	Розчин AgNO_3 , $\omega(\text{AgNO}_3) = 1\%$
Хімічний посуд (стакани, лійка)	

Виконання роботи

Взяття наважки. Наважку досліджуваної солі (близько 0,5 г) беруть на технохімічних терезах у бюксі, який попередньо зважений на аналітичних терезах. Далі наважку точно визначають на аналітичних терезах. Точно визначену наважку солі кількісно переносять у хімічний стакан на 150-200 мл, розчиняють у 50-60 мл води і в утворений розчин доливають 3-5 мл розчину HCl . В іншому

хімічному стакані готують розчин осаджувача. Для цього обчислений за рівнянням реакції об'єм розчину сульфатної кислоти, взятий з необхідним надлишком, розбавляють водою до 40 мл.

Осадження. Обидва стакани з приготованими розчинами нагрівають на електроплитці. Потім повільно, невеликими порціями (по скляній паличці) переливають розчин сульфатної кислоти до розчину солі, постійно помішуючи суміш скляною паличкою, яка надалі залишається в реакційному стакані до закінчення реакції. Процес приливання осаджувача прискорюється з наближенням до кінця реакції.

По закінченні операції осадження стакан з осадом закривають аркушем паперу (не виймаючи скляну паличку) і залишають його для „дозрівання” осаду до наступного заняття.

Фільтрування і промивання осаду. Перш ніж розпочати відокремлення осаду від маточного розчину, необхідно перевірити повноту осадження йонів Ba^{2+} . Для цього по стінці стакану обережно приливають декілька крапель розчину сульфатної кислоти. Якщо ця дія не викликає утворення осаду – осадження виконане повністю.

Фільтрування осаду барій сульфату виконують використовуючи фільтр із синьою смужкою. Фільтр ретельно вкладають у чисту та суху лійку і змочують водою із промивалки. Лійку з фільтром вставляють у кільце лабораторного штативу таким чином, щоб її носик торкався внутрішньої стінки хімічного стакану, до якого буде збиратися фільтрат. Осад переносять на фільтр методом декантації, 2-3 рази промиваючи невеликими порціями (15-20 мл) промивної рідини. Промивну рідину готують змішуючи 4 мл розчину H_2SO_4 і 100 мл води. Перенесення рідини та осаду на фільтр здійснюють дуже обережно, не допускаючи розбризкування та втрат. Для ретельного і кількісного перенесення осаду на фільтр використовують скляну паличку з гумовим наконечником, за допомогою якого зчищають кристалічний наліт на стінках стакану.

Осад на фільтрі додатково промивають розчином амоній нітрату до негативної реакції на Cl^- у промивних водах. Контроль здійснюють розчином AgNO_3 .

Висушування і прожарювання осаду. Лійку з фільтром переносять до сушильної шафи, де за кілька хвилин його підсушують (до незначної вологості), після чого фільтр з осадом обережно і компактно складають і переносять у фарфоровий тигель, який заздалегідь був прожарений до постійної маси (вага тиглю записана у лабораторному журналі). Фільтр у тиглі обвуглюють на помітному полум'ї газового пальника (до припинення диму), потім тигель переносять у муфельну піч, користуючись муфельними щипцями, і прожарюють до постійної маси за температури $800-900^\circ\text{C}$. Прожарювання виконують у 2-3 прийоми по 30-40 хвилин. Зважування тигля здійснюється після його охолодження в ексикаторі.

Зважування гравіметричної форми та розрахунки за результатами аналізу. Визначення маси барій сульфату (гравіметричної форми), одержаного внаслідок прожарювання, знаходять як різницю мас тиглю з речовиною та попередньо прожареного пустого тиглю. За кінцевий результат зважувань приймається середнє арифметичне з трьох найбільш близьких значень. Всі результати зважувань заносять у лабораторний журнал .

За визначеною масою BaSO_4 обчислюють вміст Барію у досліджуваному зразку кристалогідрату $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

$$\omega(\text{Ba}) = F (q / G) 100\%,$$

де F – гравіметричний фактор, $M(\text{Ba}) / M(\text{BaSO}_4)$;

q – маса гравіметричної форми, г;

G - наважка кристалогідрату, взятого для аналізу, г.

Правильність виконаного аналізу і точність кінцевого результату оцінюють за значеннями абсолютної та відносної похибки. Як істинне значення приймається вміст Барію, обчислений за хімічною формулою кристалогідрату. У визначенні допускається відносна похибка не більша за 0, 5 %.

Контрольні запитання

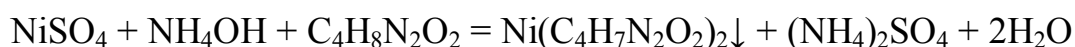
1. Поясніть умови проведення реакції осадження у гравіметрії?
2. За якими властивостями сульфатна кислота кращий осаджувач іонів Ba^{2+} ніж натрію сульфат?
3. З якою метою промивають осад? Чому в гравіметрії для промивання осаду використовують розбавлений розчин осаджувача?
4. Які хімічні реакції можуть відбуватися під час висушування та прожарювання осаду?

Лабораторна робота №4

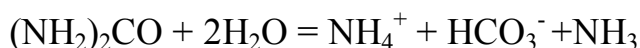
Визначення Ніколу з диметилгліоксимом

В практиці хімічного аналізу диметилгліоксим (ДМГО) застосовується як аналітичний реагент якісного визначення катіонів металів, а також кількісного визначення Ніколу гравіметричним та фотометричним методами.

Для одержання осаджуваної форми з оптимальними гравіметричними властивостями використовують методику повільної генерації іонів осаджувача безпосередньо у розчині. Генерація ґрунтується на хімічних реакціях, в яких утворюється іон осаджувача або змінюються умови реакції, що впливають на зміщення рівноваги в бік утворення осаджуваної форми.



Одним із способів впливу є реакція гідролізу карбаміду:



Під час нагрівання швидкість цієї реакції зростає, продукти, що накопичуються у розчині, поступово змінюють реакцію середовища до лужної.

Мета і завдання

1. Визначити вміст Ніколу у кристалогідраті $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

2. Ознайомитись з методикою гравіметричного аналізу із застосуванням реакцій комплексоутворення

Обладнання і реактиви

Аналітичні терези ВЛА 200М	Кристалогідрат $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Шафа сушильна	Диметилгліоксим, $\omega=1\%$
Баня водяна	Хлоридна кислота, $c(\text{HCl}) = 1\text{ моль/л}$
Колба Бунзена	Карбамід
Тигель скляний	Розчин амоніаку, $\omega= 10\%$
Посуд хімічний	Розчин AgNO_3 , $c(\text{AgNO}_3)= 0,01\text{ моль/л}$

Виконання роботи

Взяття наважки і приготування розчину. Наважку кристалогідрату нікол сульфату відбирають у кількості, яка містить близько 0,05 г Ніколу. Наважку солі, точно встановлену на аналітичних терезах, кількісно переносять у чистий хімічний стакан місткістю 250 мл. Наважку солі розчиняють у 150 мл дистильованої води, доливають 10 мл 1М розчину HCl , 20 г карбаміду, 50 мл розчину диметилгліоксиму. Загальний об'єм розчину доводять дистильованою водою до 250 мл.

Осадження. Стакан з розчином нагрівають на водяній бані при температурі близько 90°C протягом 1 – 1,5 год. Воду, що випаровується, постійно доливають, зберігаючи початковий об'єм.

Через 5 хв. після появи у розчині кристалів осаду, перевіряють повноту осадження. Для цього в стакан повільно додають 2-3 краплі розчину ДМГО та 2-3 краплі розчину амоніаку. Якщо ця дія не спричиняє осадження, стакан з осадом охолоджують до кімнатної температури.

Фільтрування. Скляний тигель (фільтр) висушують до сталої маси і зважують на аналітичних терезах. Далі скляний фільтр встановлюють у колбу Бунзена і перемішуючи розчин, осад кількісно переносять на фільтр, використовуючи скляну паличку. Осад промивають на фільтрі холодною водою до нега-

тивної реакції на Cl^- . Під час фільтрування скляну паличку, яка використовується для перенесення осаду, ні в якому разі її не кладуть на стіл.

Фільтр з осадом висушують у сушильній шафі при температурі $110 - 120^\circ\text{C}$ до сталої маси. Висушування здійснюють у декілька прийомів по 30–40 хвилин.

Результати зважувань заносять до таблиці (форму таблиці укладіть самостійно). За кінцевими результатами виконують необхідні обчислення, використовуючи гравіметричний фактор.

$$F = M(\text{Ni}) / M(\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2),$$

$$\omega(\text{Ni}) = F (q / G) 100\%.$$

Результати аналізу, вмісту Ni у солі, одержані кількома виконавцями статистично обробляють.

Контрольні запитання

1. Запишіть рівняння якісних аналітичних реакцій з використанням диметилгліоксиму.
2. Чому у даній роботі осадження Ніколу виконують у слабко лужному середовищі?
3. Якого типу хімічні реакції мають застосування у гравіметрії ?

ТИТРИМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ

Титриметричний аналіз (титриметрія) – метод кількісного аналізу, за яким кількість речовини встановлюють шляхом точного вимірювання об'єму розчину реагента (**титранта**), який вступив у хімічну взаємодію з речовиною, що визначається. Концентрація розчину титранта повинна бути точно відома, як правило, через молярну концентрацію еквівалентів речовини або титр. Операція, під час якої розчин титранта приливають до розчину речовини що визначається (розчин –аналіт), називається **титруванням**. Об'єм розчину титранта точно вимірюється за допомогою бюретки. Момент хімічної реакції, у який 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 в залежності 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.

В точці еквівалентності виконується співвідношення:

$$c_{\text{екв}}(A) \cdot V(A) = c_{\text{екв}}(B) \cdot V(B),$$

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

У титриметрії вміст речовини у розчині позначають через молярну концентрацію еквівалентів речовини (традиційна назва - **нормальна концентрація**, $c_{\text{екв}}$, моль /л або н.) і титр (T , г/мл).

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

В залежності від типу хімічної реакції, яка покладена в основу аналізу, у титриметрії виділяють такі методи:

- метод кислотно-основного титрування,
- метод осадження,

- метод окисно-відновного титрування (редоксиметрія),
- метод з використанням реакцій комплексоутворення (комплексометрія).

Хімічні реакції, які застосовують у титриметрії, мають перебігати з високою швидкістю, до кінця та у відповідності з рівнянням реакції.

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.

Об'єм розчинів у титриметрії вимірюють, заповнюючи ним посуд відомої місткості. Одиницею об'єму в СІ є м^3 , хоча на практиці широке застосування має позасистемна одиниця літр (л) та її похідна величина (мл).

Виконання титриметричного аналізу передбачає застосування спеціального мірного посуду, який має певні функції і особливості у роботі. У титриметрії використовують бюретки, піпетки, мірні колби. Мірні циліндри та стакани використовують для грубого визначення об'єму. Мірні колби градуйовані „на наповнення”, а бюретки та аналітичні піпетки - „на виливання”.

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

У лабораторному вжитку 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 „0” позначки. Відлік здійснюють за положенням нижньої лінії меніску рідини. Щоб уникнути паралаксу, лінія погляду повинна бути під прямим кутом до бюретки.

Під час титрування слід дотримуватись певних правил:

- швидкість виливання рідини бажано не перевищувати 5 – 6 крапель в секунду, а наближаючись до точки еквівалентності – до 1 краплі в секунду;
- титрування кожної наступної аліквоти (певного об'єму аналізу) слід розпочинати з нульової помітки шкали бюретки;
- об'єм титранта, який витрачається на титрування однієї аліквоти має бути біля половини місткості бюретки;
- відлік за шкалою бюретки здійснюється з точністю до 0,03 мл , умовно поділяючи мінімальну поділку на три частини. Пам'ятаємо – об'єм 1 краплі в межах зазначеної точності вимірювання.

Піпетка – скляна трубка з розширенням в середній частині. У верхній частині піпетка має кругову мітку, яка визначає її місткість, нижня частина витягнута у капіляр („носик” піпетки). Піпетка такої форми призначена для відбору розчинів певного, зазначеного на піпетці, об'єму, який в титриметрії називають „аліквота” розчину. В 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. Це скляні трубки з капіляром, які градуйовані і мають різні значення ціни поділки. В титриметрії градуйовані піпетки використовують для допоміжних операцій.

Мірна колба – 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 розбавлення вихідного розчину.

У роботі з мірним посудом необхідно мати на увазі те, що він градуйований за температури 25⁰ або 20⁰С, тому у роботі за інших умов вносять температурну поправку до об'єму або ж градуують (калібрують) мірний посуд індивідуально.

У титриметричному аналізі як правило виконують декілька паралельних титрувань. Титрування здійснюють за двома методичними варіантами: *методом піпетування і методом окремих наважок*.

За методом піпетування здійснюють титрування декількох, частіше за все трьох, рівних порцій досліджуваного розчину (аліквот V_a), які відбирають аналітичною піпеткою із мірної колби певного об'єму (V_k), де міститься розчинена наважка досліджуваної речовини. Результатом титрування (V_T) є середнє арифметичне результатів паралельних титрувань. Маса досліджуваної речовини у наважці обчислюють за рівнянням закону еквівалентів:

$$c_{\text{екв}}(A) \cdot V(A) = c_{\text{екв}}(B) \cdot V(B).$$

У розрахунку використовують молярну масу еквівалента досліджуваної речовини M_E і вводять коефіцієнт 10^{-3} для узгодження одиниць об'єму.

За результатами прямого титрування:

$$m(A) = (c_T V_T V_k M_E / V_a) \cdot 10^{-3}, \text{ г.}$$

За результатами зворотного титрування:

$$m(A) = (c_{T1} V_{T1} - c_{T2} V_{T2}) \cdot M_E \cdot 10^{-3}, \text{ г.}$$

За методом окремих наважок, декілька наважок досліджуваної речовини (m_1, m_2 і т.д.), взятих на аналітичних терезах, розчиняють у певних об'ємах ($10 - 20$ мл) розчинника і виконують титрування кожного розчину. За цим методом кількість речовини у кожній наважці буде дорівнювати $c_T V_T$.

У порівнянні метод окремих наважок більш точний проте і більш трудомкий.

Точність титриметричного визначення залежить від точності встановлення концентрації титранта, об'єму титранта в одиничному титруванні та дотримання умов проведення реакції титрування.

Швидкість виконання аналізу, простота та доступність обладнання роблять титриметричний аналіз зручним і ефективним у кількісних визначеннях.

Лабораторна робота №5

Визначення вмісту натрій гідроксиду

методом кислотно – основного титрування

Метод кислотно – основного титрування ґрунтується на реакції нейтралізації: $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$.

Цей метод титриметричного аналізу використовують для кількісного визначення кислот, основ та солей, які гідролізують у водних розчинах. Як робочі розчини використовують розчини HCl , H_2SO_4 , NaOH , KOH . Для встановлення титру робочих розчинів використовують стандарти: натрій карбонат, декагідрат натрій тетраборат (бура), оксалатна кислота.

Кислотно-основне титрування виконують у спосіб прямого або зворотного титрування (титрування залишку).

Мета і завдання

1. Практичне ознайомлення з методом кислотно-основного титрування.
2. Приготувати вихідні (стандартні) та робочі розчини.
3. Визначити вміст натрій гідроксиду в досліджуваному розчині .

Обладнання та реактиви

Бюретка, 25 мл	Мірний циліндр
піпетка, 10 або 15 мл	Хлоридна
Мірні колби, 50, 100 мл	кислота, $\omega(\text{HCl}) = 25 - 30\%$
Колби для титрування	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, кристалічний
Градуйована піпетка	Розчин – аналіт NaOH
Набір денсиметрів	

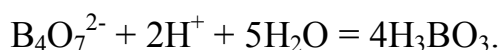
Виконання роботи

Дослід 1. Приготування робочого розчину HCl , $c_{\text{екв}} = 0,1$ моль/л, (0,1н.), $V = 250$ мл.

Для приготування 0,1 н. розчину HCl використовують розчин кислоти з масовою часткою 25 – 30%. Перш за все необхідно точно встановити масову частку HCl у вихідному розчині. Для цього, користуючись денсиметрами, вимірюють густину розчину і за її значенням знаходять у довіднику масову частку. За цими даними виконують обчислення, скільки мл вихідного розчину необхідно для приготування 250 мл 0,1 н. розчину HCl . За допомогою градуйованої піпетки або мірної пробірки відбирають розрахований об'єм вихідного розчину кислоти і переносять його в мірну колбу місткістю 250 мл, доливають дистильовану воду до кругової мітки і ретельно перемішують.

Дослід 2. Приготування стандартного розчину бури ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$), $c_{\text{екв}} = 0,1$ моль/л, (0,1н.).

Для встановлення точного значення титру та концентрації (C_n) робочого розчину HCl , як стандартний використовують розчин кристалогідрату натрій тетраборату, який готують за наважкою солі. Кристалогідрат натрій тетраборату відповідає вимогам до стандартів. При титруванні сильною кислотою відбувається реакція за сумарним рівнянням:



Для приготування 50 мл 0,1 н. розчину бури необхідно розрахувати наважку за формулою:

$$m = c_{\text{екв}} \cdot M_{\text{Е}} \cdot V / 1000, \text{ г.}$$

Розраховану наважку солі зважують у бюксі на технохімічних терезах, а потім точно, на аналітичних терезах. Наважка може не точно відповідати обчисленому значенню, але достатньо до нього наближеною ($\pm 0,1$ г). Масу солі визначають як різницю мас бюксу з наважкою та порожнього висушеного бюксу. Результати зважувань та обчислень записують у журнал. Наважку солі кількісно переносять, користуючись лійкою, у чисту мірну колбу на 50 мл. Для розчи-

нення солі, в мірну колбу наливають приблизно $\frac{1}{2}$ об'єму дистильованої води, нагрівають на водяній бані до повного розчинення солі, потім охолоджують до кімнатної температури і доводять водою до мітки. Одержаний розчин ретельно перемішують. Значення титру та молярної концентрації одержаного розчину обчислюють за формулами:

$$T = m / V, \text{ г/мл}; \quad c_{\text{екв}} = 1000 \cdot T / M_E, \text{ моль/л.}$$

$$M_E(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}) = 190,68 \text{ г/моль.}$$

Дослід 3. Встановлення титру та молярної концентрації HCl за стандартним розчином бури (методом піпетування).

Розчин бури приготовлений за наважкою використовують для встановлення точної концентрації робочого розчину HCl. Визначення здійснюють методом піпетування. зміст назви методу розкривається за методикою.

Ретельно вимиту бюретку двічі споліскують робочим розчином (невеликими порціями розчину) та заповнюють її, слідкуючи, щоб капіляр був без повітряної бульбашки. По цьому меніск рідини у бюретці доводять до нульової мітки. Піпеткою на 15 мл, яку заздалегідь сполоснули розчином бури, відбирають аліквоту цього розчину цієї солі і переносять (дотримуючись правил роботи з аналітичними піпетками) в колбу для титрування (колбу Ерленмейєра). Сюди ж добавляють 2 – 3 краплі індикатора метилового оранжевого та виконують титрування розчину до чіткого переходу забарвлення від жовтого до червоного (рожевого). Титрування виконують 3 - 4 рази, приймаючи результат першого за орієнтир:

1-е титрування – V_1 ;

3-е титрування – V_3 ;

2-е титрування - V_2 ;

4-е титрування – V_4 .

Остаточний результат титрування знаходять як середнє арифметичне трьох найбільш близьких значень. Результати титрувань з необхідною точністю записують у журнал. За остаточним результатом обчислюють концентрацію і титр соляної кислоти:

$$c_{\text{екв}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = c_{\text{екв}}(\text{солі}) \cdot V(\text{солі}),$$

$$T(\text{HCl}) = c_{\text{екв.}}(\text{HCl}) \cdot M_{\text{Е}}(\text{HCl}) / 1000, \text{ г/мл.}$$

Дослід 4. Визначення вмісту натрій гідроксиду в розчині невідомої концентрації.

Цей дослід виконується як контрольна задача. У мірній колбі на 50 мл одержують аліквоту дослідного розчину натрій гідроксиду, розбавляють доводячи до мітки та аналізують. Для титрування відбирають піпеткою аліквоту 10 мл. Титрування виконують у присутності метилового оранжевого. Обчислення здійснюють за результатом, знайденим як середнє арифметичне трьох найближчих, розбіжність яких не повинна перевищувати 0,05 мл.

За результатом титрування обчислюють концентрацію досліджуваного розчину та масу натрій гідроксиду у вихідному розчині. В обчисленнях необхідно користуватись значеннями $c_{\text{екв.}}(\text{HCl})$, $T(\text{HCl})$, $T(\text{HCl/NaOH})$:

$$c_{\text{екв.}}(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{а}}(\text{NaOH}) = c_{\text{екв.}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}),$$

$$c_{\text{екв.}}(\text{NaOH}) = c_{\text{екв.}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) / V_{\text{а}}(\text{NaOH}),$$

$$m(\text{NaOH}) = c_{\text{екв.}}(\text{NaOH}) \cdot M_{\text{Е}}(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{к}} / 1000, \text{ г або}$$

$$m(\text{NaOH}) = T(\text{HCl/NaOH}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot V_{\text{к}} / V_{\text{а}}(\text{NaOH}), \text{ г}$$

де $V(\text{HCl})$ – об'єм хлоридної кислоти за результатами титрування, мл;

$V_{\text{а}}(\text{NaOH})$ - аліквота досліджуваного розчину NaOH, мл;

$V_{\text{к}}$ – об'єм мірної колби, що містить досліджуваний розчин, мл.

Контрольні запитання

1. Зазначте особливості титриметричного аналізу, в чому полягають його переваги та недоліки.
2. Яким вимогам повинні відповідати хімічні реакції, що покладені в основу титриметричного аналізу?

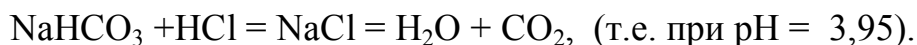
3. Який спосіб – пряме чи зворотне титрування – використовується для визначення вмісту речовин: NH_4Cl ; NH_3 ; CaCO_3 ; Na_2CO_3 ? Вкажіть титранти.

Лабораторна робота №6

Визначення вмісту натрій гідроксиду та натрій карбонату при їх сумісному знаходженні

Натрій гідроксид, поглинаючи CO_2 із повітря, має домішки натрій карбонату. У таких та інших випадках вміст натрій карбонату визначають методом кислотно-основного титрування (спосіб Уордера).

Взаємодія NaOH і Na_2CO_3 може бути представлена рівняннями:



Реакція нейтралізації перебігає у дві стадії, відповідно маємо дві точки еквівалентності (на кривій титрування спостерігається два стрибки титрування). Дві точки еквівалентності можна зафіксувати двома індикаторами. Першу ($\text{pH}=8,3$) встановлюємо фенолфталеїном (І П = 8 -10), другу ($\text{pH} = 3,85$) - метиловим оранжевим (І П = 3,2 – 4,4). Таким чином, в присутності фенолфталеїну буде відтитрований увесь NaOH та половина кількості Na_2CO_3 , а в присутності – метилоранжу буде відтитрована друга половина кількості Na_2CO_3 .

Мета і завдання

1. Ознайомлення з титриметричним аналізом суміші речовин.
2. Обґрунтувати вибір індикаторів.
3. Визначити вміст NaOH та Na_2CO_3 .

Обладнання та реактиви

Обладнання та посуд для титриметричного аналізу

Хлоридна кислота, $c_{\text{екв.}}(\text{HCl}) = 0,1 \text{ н.}$

Розчин –аналіт суміші $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaOH}$

Індикатори: фенолфталеїн, метилоранж

Виконання роботи

Зразок розчину суміші натрій гідроксиду та натрій карбонату, який отримують для аналізу у мірній колбі, доводять дистильованою водою до мітки та ретельно перемішують. Бюретку заповнюють робочим розчином HCl . Розчин-аналіт відбирають піпеткою і переносять у колбу для титрування. Сюди прибавляють 3-4 краплі фенолфталеїну та титрують розчином HCl , досягаючи того, щоб знебарвлення розчину відбулося від однієї краплі титранту. У знебарвлений розчин додають 2-3 краплі метилового оранжевого (розчин забарвлюється у жовтий колір) і титрують розчином HCl до моменту переходу кольору в червоно-оранжевий. При цьому слід мати на увазі, що титрування у присутності метилоранжу виконується без попереднього заповнення бюретки до нульової позначки. Таким чином, наприкінці титрування однієї аліквоти одержують два результати: об'єм кислоти, який відповідає першій точці еквівалентності та об'єм кислоти, який відповідає другій точці еквівалентності.

Титрування виконують 3 – 4 рази. Результат вимірювання знаходять як середнє арифметичне трьох найбільш близьких значень. Обчислення виконують за такою схемою.

1) Результати титрування з фенолфталеїном:

1-е – 12,40 мл HCl

2-е – 12,35 мл HCl

3-е - 12,30 мл HCl

4-е - 12,35 мл HCl

$$V = (12,35 + 12,35 + 12,30) / 3 = 12,33 \text{ мл } \text{HCl}$$

2) Результати титрування з метилоранжем:

1-е – 14,65 мл HCl

2-е - 14,62 мл HCl

3-е - 14,60 мл HCl

$$V = (14,65 + 14,62 + 14,60) / 3 = 14,64 \text{ мл } \text{HCl}$$

Таким чином, на титрування всього NaOH і половини кількості Na₂CO₃ витрачається 12,35 мл HCl, а на всю кількість натрій гідроксиду та натрій карбонату витрачається 16,64 мл HCl.

Звідси:

- на половину кількості Na₂CO₃ витрачається $(16,64 - 12,35) = 4,29$ мл HCl
- на всю кількість Na₂CO₃ витрачається $4,29 \times 2 = 8,58$ мл HCl
- на всю кількість NaOH витрачається $16,64 - 8,58 = 8,06$ мл HCl.

Таким чином, на титрування NaOH витрачається 8,06 мл HCl, на титрування Na₂CO₃ - 8,58 мл HCl.

За одержаними результатами титрування необхідно визначити масу NaOH та Na₂CO₃ і визначити масову частку Na₂CO₃ (%) у суміші. В обчисленнях слід використовувати значення $T(\text{HCl/NaOH})$, $T(\text{HCl/Na}_2\text{CO}_3)$.

$$m(\text{NaOH}) = T(\text{HCl/NaOH}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot V_{\text{к}} / V_{\text{а}}(\text{NaOH}), \text{ г}$$

де $V(\text{HCl})$ – об'єм хлоридної кислоти за результатами титрування, мл;

$V_{\text{а}}(\text{NaOH})$ - аліквота досліджуваного розчину NaOH, мл;

$V_{\text{к}}$ – об'єм мірної колби, що містить досліджуваний розчин, мл.

За аналогічною схемою обчислюють масу Na₂CO₃.

За відомою наважкою досліджуваної суміші, обчислюють вміст (%) NaOH та Na₂CO₃.

Контрольні запитання

1. Які кількісні показники характеризують кислотно-основні індикатори?
2. Сформулюйте правила вибору індикаторів у кислотно-основному титруванні. Запропонуйте індикатори для титрування ацетатної кислоти розчином КОН.
3. Вкажіть область значень pH ($\text{pH} = 7$, $\text{pH} < 7$, $\text{pH} \geq 7$), в якій знаходиться точка еквівалентності систем: а) $\text{KOH} + \text{HCl}$; б) $\text{NH}_3 + \text{HCl}$; в) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl}$; г) $\text{HCOOH} + \text{NaOH}$.

Лабораторна робота №7

Визначення складу сольової суміші $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaCl}$

Робота є прикладом застосування кислотно-основного титрування для визначення складу сольової суміші, якщо одна із солей за цих умов хімічно індиферентна. Титрант – хлоридна кислота. Натрій карбонат взаємодіє у дві стадії (дивись роботу № 6), на кривій титрування міститься два стрибки. Відповідно, реакція має дві точки еквівалентності, які можуть бути зафіксовані в присутності фенолфталеїну та метилового оранжевого. Отже титрування такої суміші можна виконувати застосовуючи той чи інший індикатор.

Мета і завдання

1. Ознайомлення з методикою хімічного аналізу сольових сумішей.
2. Визначити кількісний склад сольової суміші.

Обладнання та реактиви

Обладнання та посуд для титриметрії

Хлоридна кислота, $c_{\text{екв.}}(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л

Розчин –аналіт суміші ($\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaCl}$)

Індикатори: фенолфталеїн, метилоранж

Виконання роботи

Аліквоту розчину сольової суміші натрій карбонату та натрій хлориду, яку одержують для дослідження у мірній колбі на 50 мл, розбавляють дистильованою водою до мітки і ретельно перемішують. Бюретку заповнюють робочим розчином хлоридної кислоти, $c_{\text{екв.}}(\text{HCl}) = 0,1\text{н}$. Аналітичною піпеткою відбирають певну аліквоту (10; 15 мл) досліджуваного розчину, переносять його у колбу для титрування і відтитровують розчином хлоридної кислоти у присут-

ності фенолфталеїну або метилоранжу. Титрування виконують 3 – 4 рази. Результати вимірювань заносять до таблиці, де вказують № досліду, об'єм аліквоти, об'єм титранту, а також результати обчислень.

За результатами титрування обчислюють концентрацію і масу Na_2CO_3 , використовуючи відомі співвідношення.

Для обчислення складу суміші необхідно отримати додаткові дані:

- наважку сольової суміші;
- об'єм мірної колби, що вміщує розчин наважки сольової суміші;
- об'єм аліквоти розчину, одержаного для аналізу.

Контрольні запитання

1. Що таке індикаторна похибка? Чим вона може бути викликана ?
2. Які кислотно-основні індикатори слід використати для визначення речовин у суміші: а) NaOH та K_2CO_3 ; б) Na_2CO_3 та NaHCO_3 ; в) H_2SO_4 та H_3PO_4 ?
3. Як константа дисоціації електроліту, що бере участь у реакції титрування, впливатиме на розташування стрибка титрування?

Лабораторна робота №8

Визначення вмісту HCl і H_3BO_3 при їх сумісній присутності

У суміші сильної і слабкої кислот концентрація H^+ практично дорівнює концентрації сильної кислоти, тому що за цих умов дисоціація слабкої кислоти буде подавлена. Ортоборатна кислота є дуже слабкою кислотою ($K = 5,8 \cdot 10^{-10}$), безпосередньо відтитрувати її не можна. Але якщо в розчин додати деякі органічні речовини, наприклад гліцерин, то він утворює з ортоборатною кислотою більш сильну комплексну гліцерборатну кислоту, яка може бути відтитрована розчином лугу в присутності фенолфталеїну.

Мета і завдання

1. Ознайомлення з методикою титриметричного аналізу суміші кислот
2. Визначити вміст сильної і слабкої кислот за участю гліцерину

Обладнання та реактиви

Обладнання для титриметричного аналізу

Розчин натрій гідроксиду, $c_{\text{екв}}(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/л

Гліцерин

Розчин-аналіт суміші HCl - H_3BO_3

Індикатори: фенолфталеїн, метилоранж

Виконання роботи

Бюретку заповнюють розчином натрій гідроксиду і, бажано, закривають трубкою, заповненою поглиначем CO_2 .

Піпеткою відбирають аліквотну частину розчину-аналіту, переносять в колбу для титрування. До цього розчину прибавляють 1-2 краплі метилоранжу і титрують 0,1 н. розчином натрій гідроксиду до моменту зміни забарвлення від червоно-рожевого до жовтого. Результат цього титрування відповідає вмісту хлоридної кислоти. В титрований розчин додають 10 мл гліцерину і ретель-

но перемішують. В одержаний розчин додавають 3-4 краплі фенолфталеїну і продовжують титрування до моменту зміни забарвлення від жовтого до оранжево-червоного. Якщо оранжево-червоне забарвлення зникає, то додають ще 3 мл гліцерину і продовжують титрування до його появи. Об'єм титранту, витраченого на титрування розчину в присутності гліцерину і фенолфталеїну відповідає вмісту боратної кислоти.

***Примітка.** Гліцерин перед застосуванням повинен бути нейтралізований лугом у присутності фенолфталеїну.*

Результати щонайменш трьох титрувань заносять до таблиці. За результатами визначення обчислюють концентрацію кислот.

Контрольні запитання

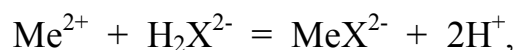
1. Вкажіть титранти та кислотно-основні індикатори для визначення речовин у випадку їх сумісної присутності: а) K_2CO_3 та $KHCO_3$; б) H_3PO_4 та HCl ; в) CaO та $CaCO_3$. Запишіть рівняння реакцій титрування.

2. Які фактори та властивості взаємодіючих речовин впливають на розташування стрибка титрування?

Лабораторна робота №9

Визначення твердості води методом комплексонометрії

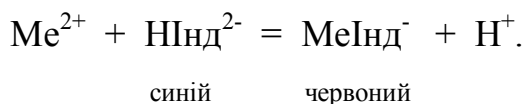
Комплексонометрія – метод аналізу, який ґрунтується на взаємодії йонів металів із сполуками комплексонами. В результаті взаємодії утворюються стійкі, малодисоційовані, добре розчинні комплексні сполуки. В аналітичній практиці частіше за все використовують комплексон III (трилон Б), який є натрієвою сіллю етилендіамінтетраацетатної кислоти (умовна формула Na_2H_2X). Взаємодія йонів металів з трилоном Б відбувається за схемою:



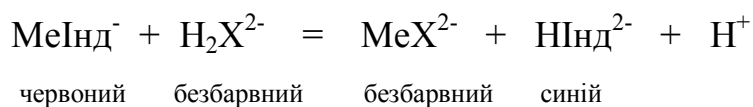
де H_2X^{2-} - аніон солі $\text{Na}_2\text{H}_2\text{X}$.

Взаємодія йонів металу з трилоном Б перебігає в еквівалентному співвідношенні 1:1, незалежно від заряду катіона. Це зручно в обчисленнях.

Точку еквівалентності в комплексонометрії визначають за допомогою металоіндикаторів, які представляють собою органічні барвники, що утворюють з катіонами металів забарвлені комплексні сполуки. Але ці комплексні сполуки менш стійкі порівняно з комплексами, які утворюють йони металів з трилоном Б. Тому, трилон Б хімічно зв'язуючи йони металів, руйнує їх комплексні сполуки з металоіндикаторами. Металоіндикатор, звільняючись, забарвлює розчин у колір характерний для нього. Поширеними індикаторами є еріохром чорний Т, мурексид, хром темно-синій. Аніони цих індикаторів у лужному середовищі мають синій або синьо-фіолетовий колір, а з йонами металів утворюють комплекси червоного або фіолетово-червоного кольору:



При титруванні комплексна сполука з металоіндикатором руйнується, в точці еквівалентності спостерігається зміна забарвлення розчину:



Метод комплексонометричного титрування застосовують для визначення у водних розчинах вмісту йонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} тощо.

Мета і завдання

1. Ознайомлення з теорією та практикою методу комплексонометрії.
2. Визначити загальну твердість води (вміст йонів Ca^{2+} , Mg^{2+}).

Обладнання та реактиви

Обладнання для титриметричного аналізу

циліндр мірний, 100мл

колба конічна, 250, 500 мл

Трилон Б , $c_{\text{екв.}} = 0,05$ моль/л

Амоніачний буферний розчин, $\text{pH} = 9 - 10$ (водний розчин 20 г NH_4Cl , 100 мл 25% -го NH_3 у мірній колбі на 1 л)

Металоіндикатор еріохром чорний Т(водно-спиртовий розчин 0,5г еріохром чорного Т у 20 мл буферного розчину та 80 мл етилового спирту)

Виконання роботи

Загальна твердість води обумовлена вмістом йонів кальцію та магнію і визначається числом ммоль-еквівалентів цих металів в 1 літрі води.

Мірним циліндром відбирають 100 мл природної (водогінної) води, переносять у колбу для титрування , додають 5-6 мл амоніачного буферного розчину і декілька крапель водно-спиртового розчину металоіндикатора або декілька мг його сухої суміші з натрій хлоридом, у співвідношенні 1 : 100. Одержаний розчин фіолетово-червоного кольору титрують робочим розчином трилону Б до моменту зміни забарвлення від червоно-фіолетового у синій колір.

Достатня точність вимірювання досягається за два титрування.

Загальну твердість води обчислюють за формулою:

$$T_z(\text{H}_2\text{O}) = c_{\text{екв}} (\text{трилон Б}) \cdot V(\text{трилон Б}) \cdot 1000 / V(\text{H}_2\text{O}), \text{ ммоль-екв /л.}$$

Примітка. За наявності часу рекомендується визначення карбонатної твердості води методом кислотно-основного титрування.

До 100 мл досліджуваної води додають 3-4 краплі метилоранжу і титрують її робочим розчином HCl (0,1 моль/л або 0,05 моль/л). Карбонатна твердість води визначається за вмістом HCO_3^- (мг /л):

$$c(\text{HCO}_3^-) = c_{\text{екв}} (\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot M_E \cdot 1000, \text{ мг/л.}$$

Контрольні запитання

1. Запишіть рівняння комплексоутворення взаємодії йонів Магнію з трилоном Б ?

2. Чим зумовлена твердість води? Що таке загальна, тимчасова та постійна твердість води ?
3. Чому комплексонометричне визначення йонів Ca^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} виконують у середовищі амоніачного буферного розчину?

Лабораторна робота №10

Визначення вмісту Ферум (III) методом комплексонометрії

У кислому середовищі ЕДТА і трилон Б утворюють з йонами Fe^{3+} міцні комплексні сполуки, що й використовується у титриметрії. Для встановлення точки еквівалентності в реакції комплексоутворення використовують сульфосаліцилову кислоту, яка утворює з Fe^{3+} при рН 2-3 комплекс $[\text{FeSal}]^+$ і забарвлює розчин у фіолетово-рожевий колір.

Мета і завдання

1. Ознайомлення з методом комплексонометричного титрування.
2. Визначити концентрацію Fe^{3+} у розбавлених розчинах

Обладнання та реактиви

Обладнання для титриметричного аналізу

Трилон Б, $c_{\text{екв}} = 0,05$ моль/л

Розчин H_2O_2 , $\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 3\%$

Розчин NH_3 , $\omega(\text{NH}_3) = 10\%$

Хлоридна кислота, $c(\text{HCl}) = 4$ моль/л

Метало індикатор - водний розчин сульфосаліцилової кислоти, $\omega = 25\%$

Виконання роботи

Аналітичною піпеткою відбирають аліквоту (10, 15 мл) досліджуваного розчину і переносять у колбу для титрування. Якщо у розчині присутні йони

Fe^{2+} , його необхідно прокип'ятити декілька хвилин прибавивши кілька мл розчину H_2O_2 . Потім у розчин прибавляють 4-5 мл 4 М розчину хлоридної кислоти і 10 мл дистильованої води. Одержаний розчин нагрівають на електроплитці, добавляють 3 – 4 краплі розчину сульфосаліцилової кислоти і титрують розчином трилону Б до переходу червоно-фіолетового забарвлення у світло-жовте (майже безбарвне). Титрування виконують тричі, за середнім значенням об'єму титранта виконують обчислення:

$$c(\text{Fe}^{3+}) = c_{\text{екв}}(\text{трилон Б}) \cdot V(\text{трилон Б}) / V_{\text{а}}(\text{Fe}^{3+}), \text{ моль/л.}$$

За необхідності обчислюють масу йонів у досліджуваному розчині:

$$m(\text{Fe}^{3+}) = c(\text{Fe}^{3+}) \cdot M(\text{Fe}^{3+}) \cdot V_{\text{а}} / 1000, \text{ г.}$$

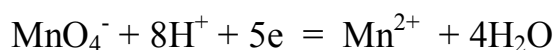
Контрольні запитання

1. Чому комплексометричне визначення йонів Fe^{3+} , Al^{3+} виконують у кислому середовищі?
2. Як залежить величина стрибка титрування від константи нестійкості і концентрації комплексної сполуки?
3. Завдяки чому комплексометрія має широке застосування для визначення металів у водних розчинах?

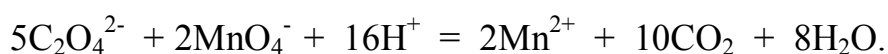
Лабораторна робота №11

Визначення вмісту Ферум (II) у солі Мора методом перманганатометрії

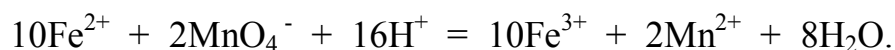
Перманганатометрія – це один із методів окисно-відновного титрування, який знайшов широке застосування. Назва методу походить від назви речовини-титранта, калій перманганату, який у кислому середовищі виявляє властивості окисника:



У точці еквівалентності розчин забарвлюється у рожевий колір, що зумовлюється мінімальним надлишком KMnO_4 (однією краплею титранту). Таким чином відпадає необхідність у застосуванні індикатора. В перманганатометрії, як правило, використовують розбавлений розчин титранту (0,05 н.), який готують за наважкою. Враховуючи хімічну нестійкість KMnO_4 у водному розчині, існує необхідність у систематичній перевірці його концентрації. Встановлення титру KMnO_4 здійснюють, як правило за допомогою оксалатної кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ або її солі. Під час титрування стандартного розчину оксалатної кислоти розчином KMnO_4 відбувається реакція:



Метод перманганатометрії використовують для визначення відновників, наприклад сполук Феруму(II). Визначення ґрунтується на реакції:



Титрування виконують без індикатора.

Мета і завдання

1. Ознайомлення з методами окисно-відновного титрування.
2. Визначити вміст Ферум (II) у солі Мора.

Обладнання і реактиви

Обладнання для титриметричного аналізу

Колби мірні, 50 мл, 100мл

Плитка електрична (водяна баня)

Розчин KMnO_4 , $c_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) = 0,05$ моль/л

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кристалічна

Сульфатна кислота, $c_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$ моль/л

Розчин-аналіт солі Мора, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Виконання роботи

Дослід 1. Приготування вихідного розчину оксалатної кислоти.

Для приготування вихідного розчину використовують не вивірену оксалатну кислоту високої чистоти (ч.д.а., х.ч.). Готують 50 мл 0,05н. розчину за наважкою: $m = c_{\text{екв.}} \cdot M_E \cdot V_{\text{колби}} / 1000$, г; $M_E(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{2}(M)$.

Вихідний розчин кислоти може бути приготовлений за фіксаналом і доведений до необхідного розбавлення.

Дослід 2. Встановлення титру KMnO_4 . Бюретку заповнюють робочим розчином калій перманганату. Зважаючи на темне забарвлення розчину, відлік за шкалою бюретки треба здійснювати по верхньому краю меніска.

В колбу для титрування вносять аліквоту вихідного розчину оксалатної кислоти, додають 10 мл 2н. розчину сульфатної кислоти та нагрівають на електроплитці або у водяній бані десь до 80°C .

Гарячий розчин кислоти титрують повільно. Кожна наступна порція титранту добавляється після знебарвлення попередньої. Ця окисно-відновна реакція є автокаталітичною, тому швидкість її з часом збільшується. За кінець титрування вважати появу стійкого блідо-рожевого забарвлення розчину від однієї краплі титранту. Титрування виконують декілька разів. За результат визначення приймають середнє арифметичне трьох найбільш близьких результатів титрування. Обчислення T і $c_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4)$ виконують за відомими співвідношеннями. $M_E(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5} M(\text{KMnO}_4)$.

Дослід 3. Визначення вмісту Ферум(II) у солі Мора.

У мірній колбі одержують зразок розчину солі Мора, доводять водою до мітки і ретельно перемішують. Сполоснувши піпетку цим розчином, відбирають аліквоту, переносять в колбу для титрування, додають 10 мл 2 н. розчину сульфатної кислоти і титрують робочим розчином KMnO_4 до появи блідо-рожевого забарвлення. Титрування розчину солі Мора виконується без нагрівання, бо це прискорює реакцію окиснення Fe^{2+} киснем повітря, що порушує стехіометрію основного рівняння.

Титрування виконують 3-4 рази. За результатами титрування обчислюють концентрацію Fe^{2+} у розчині та вміст ферум(II) у солі Мора за відомою наважкою солі:

$$T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+}) = c_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{Е}}(\text{Fe}^{2+}) / 1000, \text{ г/мл};$$

$$m(\text{Fe}^{2+}) = T(\text{KMnO}_4) / \text{Fe}^{2+} \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot V_{\text{а}} / V_{\text{к}}, \text{ г.}$$

Контрольні запитання

1. Яким вимогам повинні відповідати окисно-відновні реакції у титриметричному аналізі?
2. За яких умов застосування перманганатометрії є оптимальним?
3. Які речовини і чому можуть бути визначені методом перманганатометрії?
Наведіть приклади.
4. Чому перманганатометричне визначення оксалат-йонів передбачає нагрівання розчину?

Лабораторна робота №12

Визначення аскорбінової кислоти у водних розчинах методом йодометрії

Аскорбінова кислота (АК) є відновником, може бути визначена методом йодометричного титрування. Для цього на практиці застосовують зворотне титрування (титрування залишку). До розчину АК додають відому кількість йоду у розчині калій йодиду у надлишку за рівнянням реакції:



Надлишкову кількість йоду, який не прореагував, титрують розчином натрій тіосульфату з відомою концентрацією. Індикатор – колоїдний розчин крохмалю. Орієнтовна концентрація АК у досліджуваному розчині повинна бути 0,25 – 1,0 г/л.

Мета і завдання

1. Ознайомлення з методом зворотного йодометричного титрування.
2. Визначити концентрацію аскорбінової кислоти у водному розчині або у зразку фруктового соку.

Обладнання та реактиви

Обладнання для титриметрії

Колби конічні місткістю 250 – 500 мл з пробками

Піпетка градуйована або мірна пробірка, 10 мл

Йод, 0,01М розчин у 0,1 М розчині КІ

Сульфатна кислота, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4$ моль/л

Розчин крохмалю, $\omega = 0,5\%$

Робочий розчин натрій тіосульфату, $c_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,02$ моль /л

(готують із стандартного розчину, $c_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1$ моль/л)

Розчин - аналіт аскорбінової кислоти або фруктового соку

Виконання роботи

Бюретку заповнюють робочим розчином натрій тіосульфату. У колбу для титрування послідовно вносять близько 25 мл дистильованої води, аліквоту розчину АК або фруктового соку, що містить близько 10-20 мг АК, 5 мл сульфатної кислоти і 10 мл розчину йоду. Колбу закривають пробкою і розчин перемішують. Через 5 хвилин кількість йоду, що не прореагувала відтитровують розчином натрій тіосульфату. Коли забарвлення розчину досягне солом'яно-жовтого кольору, приливають 5 мл розчину крохмалю і далі титрують до зникнення синього кольору.

Виконують два титрування досліджуваного розчину та одне титрування контрольного розчину, у який не вносять аліквоту з АК.

Вміст кислоти (г/л) обчислюють за формулою:

$$c(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_E(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) \cdot \{ (V_{\text{к}} - V_{\text{х}}) / V_{\text{а}} \},$$

де $M_E(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = \frac{1}{2} M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)$;

V_k, V_x - об'єми розчину натрій тіосульфату, витрачені на титрування контрольного та досліджуваного розчину;
 V_a - аліквота розчину АК для титрування.

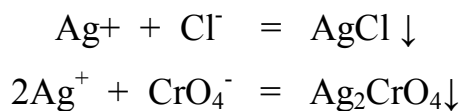
Контрольні запитання

1. В чому полягають особливості йодометричного титрування?
2. Запропонуйте речовини, які можуть бути визначені йодометричним титруванням. Запишіть рівняння реакцій.
3. Наведіть приклади йодометричного титрування - прямого та зворотного.

Лабораторна робота №13

Визначення вмісту натрій хлориду у кам'яній солі методом осадження (спосіб Мора)

За способом Мора визначення вмісту хлоридів виконують титруванням досліджуваного розчину розчином аргентум нітрату в присутності індикатора калій хромату. Закінчення титрування встановлюється по утворенню червоно-бурого осаду Ag_2CrO_4 , поява якого є ознакою практично повного переведення в осад хлорид-іонів внаслідок титрування:



Титрування за цим способом виконують при $\text{pH} = 7 - 9$. У лужному середовищі аргентум-іони взаємодіють до утворення основного оксиду, а у кислому розчиняється Ag_2CrO_4 .

Мета і завдання

1. Ознайомлення з методом осадження
2. Визначити вміст натрій хлориду у зразку кам'яної солі

Обладнання та реактиви

Обладнання для титриметрії

Колби мірні 100 мл

Розчин аргентум нітрату, $c(\text{AgNO}_3) = 0,1$ моль/л

Розчин калій хромату, $\omega(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 5\%$

Виконання роботи

Визначення здійснюють прямим титрування розчину кам'яної солі розчином аргентум нітрату в присутності індикатора - калій хромату.

На аналітичних терезах відбирають наважку кам'яної солі (0,5 – 0,7г) і переносять її кількісно у мірну колбу на 100 мл. У мірну колбу наливають до половини її об'єму дистильовану воду і розчиняють сіль. По цьому доливають воду до мітки, одержаний розчин ретельно перемішують.

Піпеткою відбирають аліквоту приготовленого розчину, переносять в колбу для титрування, додають 0,5 - 1 мл розчину K_2CrO_4 і титрують робочим розчином AgNO_3 до появи червоно –бурого забарвлення утвореної дисперсної системи. Титрування виконують тричі, за результат титрування приймають середнє арифметичне об'єму титранта.

Вміст NaCl у кам'яній солі обчислюють, використовуючи

$T(\text{AgNO}_3/\text{NaCl})$:

$$T(\text{AgNO}_3/\text{NaCl}) = C(\text{AgNO}_3) \cdot M_E(\text{NaCl}) / 1000, \text{ г/мл};$$

$$m(\text{NaCl}) = T(\text{AgNO}_3/\text{NaCl}) V_T(\text{AgNO}_3) V_K / V_A, \text{ г};$$

$$\omega(\text{NaCl}) = m(\text{NaCl}) \cdot 100\% / m(\text{кам'яної солі}),$$

де $T(\text{AgNO}_3/\text{NaCl})$ – титр аргентум нітрату за натрій хлоридом, г/мл;

$C(\text{AgNO}_3)$ – концентрація робочого розчину, моль/л;

$M_E(\text{NaCl})$ – молярна маса еквівалента натрій хлориду, г/моль;

$V_T(\text{AgNO}_3)$ – результат титрування, об'єм робочого розчину аргентум нітрату, мл;

V_K – об'єм мірної колби, мл;

V_a – аліквота досліджуваного розчину, мл;

$m(\text{кам'яної солі})$ – наважка кам'яної солі для аналізу, г.

Контрольні запитання

1. Яким умовам повинні відповідати реакції, що застосовуються у титруванні методом осадження?
2. Які індикатори застосовують у титруванні методом осадження ?
3. В чому полягає відмінність титрування за способами Мора і Фольгарда ?

Фізико – хімічні методи аналізу

Фізико-хімічні і фізичні методи аналізу ґрунтуються на функціональній залежності фізичних властивостей речовини від їх природи та концентрації. Аналітичний сигнал, що вимірюється, може виникати внаслідок взаємодії речовини з різноманітними формами енергії: електричною, тепловою, електромагнітного випромінювання. У фізико-хімічних методах часто для одержання сигналу виконують хімічні реакції за участі досліджуваної речовини, речовину переводять із однієї хімічної форми в іншу; у фізичних методах – хімічна форма речовини, як правило значення не має. У фізико-хімічних методах вимірюють аналітичний сигнал, що виникає за участі зовнішніх валентних електронів.

Чіткої межі між хімічними і фізико-хімічними, а також - фізичними і фізико-хімічними методами немає. Традиційно гравіметрію і титриметрію називають *класичними* методами аналізу, а фізичні та фізико-хімічні методи - *інструментальними*. Ці назви відображають способи спостереження і вимірювання аналітичного сигналу. Аналітичні вимірювання фізичними та фізико-хімічними методами вимагають наявності еталонів, стандартів і тому правильний результат визначення цілком залежить від їх якості та правильності приготування. Хімічні методи аналізу дозволяють безпосередньо визначати вміст речовини у об'єкті: в гравіметрії за масою речовини, яка містить компонент, в титриметрії – за об'ємом витраченого розчину реагента –титранта.

Найбільш практичне значення і широке застосування мають фізико-хімічні методи аналізу об'єднані у такі групи:

спектроскопічні методи - засновані на взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням;

електрохімічні методи – засновані на електрохімічних властивостях досліджуваної речовини;

хроматографічні методи – засновані на процесах сорбції.

Фізико-хімічні методи аналізу характеризуються параметрами, які окреслюють їх аналітичні можливості: чутливість, межа виявлення, відтворюваність, правильність.

Чутливість - це параметр, що характеризує зміну вимірюваного аналітичного сигналу y внаслідок зміни концентрації речовини c . Кількісно чутливість оцінюють коефіцієнтом чутливості S :

$$S = d y / d c.$$

На практиці користуються лінійною залежністю y від c : $y = ac + b$, де a – коефіцієнт чутливості S .

Графічна залежність, побудована у координатах $y = f(c)$, називається градувальний (калібрувальний) графік.

Відтворюваність – параметр, який відображає випадкові похибки вимірювання і є показником відхилення результатів паралельних вимірювань. Результати вимірювання підлягають закону нормального розподілу, для обчислення критеріїв відтворюваності застосовують метод статистичної обробки.

Межа виявлення – це найменша концентрація речовини c , яку можна виявити з довірчою ймовірністю P , позначається $c_{\text{мин.}P}$.

$$c_{\text{мин.}P} = y_{\text{мин.}} - y_{\text{хол.}} / S,$$

де $y_{\text{мин.}}$ - граничне мінімальне значення аналітичного сигналу, одержаного даним методом; $y_{\text{хол.}}$ - середнє значення аналітичного сигналу у холостому досліді; S - коефіцієнт чутливості.

Слід мати на увазі, що реально вимірювані концентрації на один-два порядки вищі за межу виявлення. Тому важливою характеристикою методу є діапазон вимірюваних концентрацій, тобто інтервал вмісту речовини, в якому є можливим її визначення даним методом. Кількісно діапазон концентрацій характеризується нижньою і верхньою межею концентрацій, які можуть бути визначені.

Правильність – параметр, який характеризує наближення визначеного і істинного значення вимірюваної величини. Правильність методу відображає наближення до нуля систематичної похибки.

Якщо відоме істинне значення вимірюваної величини, то правильність це різниця між ним і практично одержаним результатом ($x_{icm.} - x$). Якщо враховані систематичні похибки, то результат вимірювання представляють через середнє арифметичне із зазначенням інтервалу довірчих значень, в якому знаходиться результат визначення із заданою ймовірністю P (див. статистичну обробку результатів вимірювань).

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

ПРЯМА ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ

Електрохімічні методи аналізу засновані на використанні окисно-відновних процесів, які відбуваються на поверхні електродів та у міжелектродному просторі. Теоретичну основу електрохімічних методів складає функціональна залежність електричного параметру від концентрації (активності) йонів у розчині або розплаві електролітів. Необхідним і основним елементом електрохімічних вимірювань є електрохімічна комірка – система, що складається із пари електродів, занурених у розчин електроліту. Один із електродів - індикаторний або робочий, другий – електрод порівняння. Також може бути третій електрод – допоміжний. Аналітичне вимірювання за допомогою електрохімічних методів ґрунтується на використанні залежності електричних параметрів від концентрації і природи речовини, яка бере участь в електродній реакції чи електрохімічному процесі перенесення зарядів між електродами. Електричні параметри (сила струму, напруга, потенціал електроду), якщо вони можуть бути виміряні з достатньою точністю, будуть аналітичними сигналами. Електрохімічні

методи аналізу використовують як для прямих вимірювань, які засновані на функціональній залежності „аналітичний сигнал – склад речовини”, так і для встановлення точки еквівалентності реакцій інструментального титрування.

Потенціометричні методи аналізу засновані на залежності електрорушійної сили E електрохімічної (потенціометричної) комірки від концентрації (активності) речовини у досліджуваному розчині. В ідеальному випадку така залежність має вигляд рівняння Нернста:

$$E = E^0 + (R T / nF) \ln a.$$

У найпростішому випадку потенціометрична комірка це гальванічний елемент, який складається із двох електродів, які занурені в один і той же досліджуваний розчин або в два різних за складом розчини.

Електрод, потенціал якого залежить від активності (концентрації) досліджуваного йону, називається індикаторним. Інший електрод, відносно якого вимірюють потенціал індикаторного електроду і власний потенціал якого не залежить від активності досліджуваного йону, називається електродом порівняння. Як індикаторні електроди використовують металеві електроди першого роду або йонселективні мембранні електроди. Електрохімічні характеристики та властивості йонселективних електродів детально описані в технічних інструкціях до них та у спеціальній літературі. Як електрод порівняння найчастіше використовують електрод другого роду – хлорид срібний.

Потенціометричний аналіз поділяють на пряму потенціометрію (йонOMETрію) та потенціометричне титрування. В йонOMETрії безпосередньо визначають активність(концентрацію йонів у розчині. Для цього за стандартними розчинами будують градувальний графік або градуують (калібрують) вимірювальний прилад. У потенціометричному титруванні здійснюється індикація точки еквівалентності хімічної реакції, поблизу точки еквівалентності відбувається стрибок потенціалу індикаторного електроду, який графічно реєструється. Для виконання потенціометричного титрування використовують хімічні реакції кислотно-основної взаємодії, окисно-відновні, комплексоутворення, осадження.

Хімічні реакції потенціометричного титрування повинні відбуватися строго стехіометрично і до кінця та мати високу швидкість.

Лабораторна робота №13

Визначення рН водних розчинів методом йонометрії

Метод йонометрії полягає у вимірюванні потенціала йонселективного (індикаторного) електроду відносно електроду порівняння. Для визначення рН (вимірювання $a(\text{H}^+)$) складають гальванічний елемент, що містить скляний електрод – він є H^+ -селективним та хлорид-срібний електрод – електрод порівняння, рис....

Електрорушійна сила цього гальванічного елемента дорівнює:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln a(\text{H}) = E^0 + \theta \text{ рН},$$

де E^0 – константа, стандартний потенціал ОВР,

θ – стала Нернста.

Пряма потенціометрія виконується за двома методиками:

- побудова градуовальної прямої,
- порівняння E у стандартних і досліджуваних розчинах.

Мета і завдання роботи

1. Опанувати принцип і методику прямої потенціометрії.
2. Визначити рН природної води і водних розчинів (солі, кислоти, фруктового соку тощо).

Обладнання та реактиви

Йономір або рН-метр.

Електрод скляний ЕСЛ та електрод хлоридсрібний ЕВЛ.

Стандарт титри буферних розчинів.

Хлорид калію, чда, насичений розчин.

Вода дистильована.

Посуд аналітичний (градуйовані піпетки, мірні колби, хімічні стакани).

Виконання роботи

Для калібрування гальванічного елементу(електродної комірки) із скляним електродом використовують стандартні буферні розчини. Стандартні буферні розчини рекомендують готувати за стандарт-титрами. У разі їх відсутності буферні розчини можна готувати використовуючи солі:

- розчин калій тетраоксалату, $c = 0,05$ моль/л, $pH = 1,68$;
- розчин калій гідрогенфталату, $c = 0,05$ моль/л, $pH = 4,01$;
- розчин калій дигідрогенфосфату, $c = 0,025$ моль/л, $pH = 6,86$;
- розчин натрій тетраборату, $c = 0,01$ моль/л, $pH = 9,18$.

Буферні розчини зберігають у герметичному скляному або поліетиленовому посуді. Термін зберігання – 3 місяці.

Вимірювання виконують за допомогою приладу, який складається з гальванічного елементу (електродна комірка) та pH-метра або йономіра.

Вимірювання виконують, керуючись певними правилами:

1. Електроди, які зберігаються у дистильованій воді чи розбавленому розчині хлоридної кислоти, перед вимірюванням додатково споліскують дистильованою водою. Краплі води з робочих частин електродів знімають фільтрувальним папером.
2. Електроди занурюють у невелику кількість досліджуваного розчину, з тим, щоб повністю покривати їх робочу частину (сферичну скляну мембрану та капіляр).
3. Робоча частина електродів не повинна торкатись дна та стінок стакану.
4. Результат одиничного вимірювання записують через 2 - 3 хвилини по встановленні електродної рівноваги у розчині.

5. Головне правило. Перш ніж виконувати вимірювання, необхідно познайомитись з порядком роботи приладу (йонміру або рН-метру).

Перш ніж вимірювати рН досліджуваного розчину, виконують калібрування електродної системи за стандартними буферними розчинами. Для цього використовують як мінімум два буферних розчини, які мають значення рН на початку та в кінці досліджуваного інтервалу. Наприклад, якщо розчини мають кисле середовище, використовують буферні розчини з рН 1,68 та 6,86.

Електроди спочатку занурюють у розчин з рН = 1,68 і ручкою панелі приладу „Калібровка” встановлюють потрібне значення рН на шкалі вимірювань (при необхідності цю операцію виконують „грубо” і „точно”). Далі електроди занурюють у розчин з рН 6,86 (виконуючи вищезазначені правила) і встановлюють необхідне значення рН ручкою панелі „Крутизна”. Калібрування електродної системи можна повторити, досягаючи максимального наближення показань шкали приладу до значень рН буферних розчинів. По виконанні операції калібрування, електроди занурюють у досліджуваний розчин і вимірюють рН у відповідному інтервалі шкали. Вимірювання рН повторюють з новою порцією цього ж розчину. Відмінність результатів має бути в межах ціни поділки. Результати вимірювань записують у таблицю.

Вимірювання рН можна виконати без калібрування електродів. Для цього вимірюють E (рН) двох буферних розчинів і обчислюють константи лінійної залежності за формулами:

$$\theta = (E_2 - E_1) / (\text{pH}_2 - \text{pH}_1), \quad E^0 = E_1 - \theta \text{pH}_1.$$

Значення рНх досліджуваного розчину обчислюють, попередньо вимірявши для нього E_x : $\text{pH}_x = (E_x - E^0) / \theta$.

По закінченні вимірювань електроди занурюють у дистильовану воду, а прилад вимикають відповідно до порядку роботи.

Контрольні запитання

1. Які функції у потенціометрії виконують індикаторні електроди та електроди порівняння?

2. Яку залежність встановлює рівняння Нернста?

3. В чому особливості побудови градувального графіку у йонометрії?

Лабораторна робота №14

Визначення фторидів методом йонометрії

Аналітичне визначення ґрунтується на вимірюванні Е електродної комірки, що складається з фторидселективного електрода(FCE) та електрода порівняння.

Фторидселективний електрод має кристалічну мембрану виготовлену з фториду лантану з домішками фториду європію. Електропровідність мембрани обумовлена здатністю йонів F^- кристалічної решітки рухатись в межах її вакансій. Корпус електрода заповнений розчином натрій фториду та натрій хлориду. Для електродів з кристалічною мембраною характерна висока специфічність, завдяки тому, що форма, розміри та розподіл заряду вакансії решітки дозволяють зайняти це місце тільки йону певного типу. Дуже низька розчинність матеріалу мембрани (LaF_3) дозволяє досягати достатньо низьких значень межі визначення.

Величина електрорушійної сили електродної комірки має лінійну залежність від активності F^- :

$$E = E^0 + \theta \lg a(F).$$

Для того щоб величина констант E^0 , θ не залежала від йонної сили стандартних і вимірюваних розчинів, у всі розчини перед вимірюванням вводять певну кількість буферного розчину. Оскільки цей метод використовують для визначення малих концентрацій фторид-йону, а йонна сила розчинів стабілізована, дозволяється використовувати у функціональній залежності аналітичну концентрацію $c(F^-)$.

Мета і завдання роботи

1. Опанувати принцип і методику прямої потенціометрії.

2. Визначити вміст фторид- іонів у природній воді, водних розчинах тощо методом йонселективної потенціометрії.

Обладнання та реактиви

Йономір або рН –метр

Електрод фторидселективний типу EF

Електрод порівняння, хлорид срібний типу ЕВЛ

Магнітна мішалка

Електродна комірка об'ємом 100-150 мл

Колби мірні місткістю 50 мл

Піпетки градуйовані – 1, 5, 10 мл

Папір фільтрувальний

Розчин натрій фториду вихідний, $c(\text{NaF}) = 0,1$ моль/л

Буферний розчин для стабілізації йонної сили, $\text{pH} = 5,0-5,5$

Виконання роботи

Визначення виконують методом градуювання електродної комірки та побудови градуювальної прямої $E = f(\text{pF})$. Для цього, розбавленням вихідного розчину NaF, готують у мірних колбах на 50 мл розчини з концентрацією (моль/л): 0,01; 0,001; 0,0001; 0,00001. Для стабілізації йонної сили у кожену колбу додають піпеткою по 5 мл буферного розчину. Далі у кожному розчині вимірюють E за показниками шкали mV- метра. Пам'ятаємо і враховуємо правила роботи з електродною коміркою.

Результати вимірювань заносять у таблицю:

№ розчину	$c(\text{NaF})$, моль/л	pF	E , mV
-----------	--------------------------	----	----------

За результатами вимірювань будують графік прямолінійної залежності E від pF, який надалі використовують для визначення pF у досліджуваних розчинах. Досліджувані розчини готують враховуючи умову ідентичності методики.

Приклад 1. У мірну колбу на 50 мл вносять 40 мл природної води, додають 5 мл буферного розчину, доводять до мітки дистильованою водою та перемішують. Вимірюють E у цьому розчині. За графіком (або за рівнянням встановленої залежності) знаходять pF , а також концентрацію в моль/л та мг/л.

Приклад 2. Наважку зубної пасти масою біля 1 г заливають у хімічному стакані 100 мл дистильованої води та ретельно протягом 5 хв. збовтують. Нерозчинну частину пасти відфільтровують, а розчин використовують для аналізу. Аліквоту одержаного розчину об'ємом 25 (50) мл переносять в стакан електродної комірки, додають 5 мл буферного розчину та вимірюють E при перемішуванні магнітною мішалкою.

Концентрацію фторид-йону знаходять за градувальним графіком та обчислюють масову частку F у зубній пасті.

Контрольні запитання

1. В чому полягає принцип потенціометрії?
2. Що таке йонселективний електрод? Наведіть типи йонселективних електродів.
3. Наведіть позитивні якості прямої потенціометрії та області її застосування.
4. Вкажіть джерела надходження сполук Флуору у природні об'єкти.

ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

В основі потенціометричного титрування лежить функціональна залежність електродного потенціалу індикаторного електроду від активності йонів, концентрація яких змінюється під час титрування. Вимірюючи потенціал індикаторного електроду в процесі титрування, в координатах $E - V_T$ будують криву титрування і знаходять кінцеву точку титрування.

Криву титрування будують вручну, записуючи у таблицю значення E та об'єм порцій титранта, або ж за допомогою автотитратора та реєструючого (самозаписуючого) приладу в комплексі з потенціометром.

Схема установки для потенціометричного титрування наведена на рис....

Для знаходження кінцевої точки титрування зручно скористатись графічним методом, будуючи криву титрування в інтегральній формі, або у формі першої чи другої похідної (рис. а,б,в)

У потенціометричному титруванні можуть бути використані хімічні реакції під час перебігу яких змінюється концентрація йонів, що визначають потенціал індикаторного електроду: кислотно-основні, окисно-відновні, комплексоутворення, осадження.

Результати визначень методом потенціометричного титрування більш точні ніж за методом прямої потенціометрії, проте титрування вимагає більшого часу, тому цей метод стає раціональним при виконанні серійних визначень. Безсумнівною перевагою потенціометричного титрування у порівнянні з класичним є відсутність суб'єктивних похибок, пов'язаних із спостереженням за зміною забарвлення індикатора. Методом потенціометрії можна титрувати і забарвлені розчини і зависі. Крім того, процес потенціометричного титрування можна автоматизувати.

Лабораторна робота №15

Потенціометричне титрування кислот і основ

У кислотно-основному титруванні як індикаторний використовують скляний електрод, потенціал якого залежить від концентрації йонів H^+ . Електрод порівняння – хлорид срібний електрод. В області точки еквівалентності реакції титрування потенціал індикаторного електроду різко змінюється. Для знаходження цього стрибка величини потенціалу (за яким встановлюють кінцеву точку титрування) будують криву титрування. Криву титрування будують за експериментальними значеннями E (рН) та об'єму титранта (V_T). У сучасних комплексах для фізико-хімічного аналізу графічні роботи виконують реєструючі прилади.

Криву титрування будують у формі інтегральної залежності $E(\text{рН}) = f(V_T)$,

а також у формі диференційної залежності, яка надає можливість більш точного встановлення точки еквівалентності, $(\Delta E / \Delta V_T) = f(V_T)$.

Примітка: для виконання роботи необхідно познайомитись з теоретичними основами потенціометрії та правилами і порядком роботи на потенціометрах-йономірах рН – 121 або ЭВ – 74 (або їх аналогах).

Мета і завдання

1. Практично ознайомитись з методом потенціометричного титрування.
2. Побудувати за результатами титрування інтегральну та диференційну криві титрування у випадках:
 - а) титрування розчину NaOH розчином HCl ;
 - б) титрування розчину Na_2CO_3 розчином HCl ;
 - в) титрування розчину CH_3COOH розчином NaOH ;
3. За результатами титрування визначити вміст досліджуваної речовини.

Обладнання та реактиви

Потенціометр-йоніомір рН-121 або ЭВ-74

Електродна комірка із скляним та хлорид-срібним електродами

Бюретка

Аналітичні та градуйовані піпетки

Мірні колби на 100, 50 мл

Магнітна мішалка

Робочий розчин хлоридної кислоти, $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль / л}$

Виконання роботи

Беруть наважку досліджуваної речовини з таким розрахунком, щоб одержаний розчин речовини мав концентрацію біля 0,1 моль/л. Наважку речовини кількісно переносять у мірну колбу на 100мл і готують розчин. Якщо досліджувана речовина знаходиться у розчині, у мірну колбу відбирають піпеткою її певний об'єм і розбавляють. Аліквоту (15, 25 мл) приготовленого розчину переносять в електродну склянку. Бюретку заповнюють робочим розчином.

В електродну склянку вставляють електроди таким чином, щоб вони були достатньо занурені у досліджуваний розчин і не торкались стінок склянки. При необхідності до розчину додають дистильовану воду.

Перш ніж виконувати титрування, необхідно впевнитися в готовності потенціометра до вимірювань.

Титрант прибавляють у досліджуваний розчин спочатку порціями по 1- 2 мл. Запис значень E або рН за шкалою потенціометра виконують десь через 1 хвилину, враховуючи час встановлення рівноваги. Коли зміна значень E (рН) буде помітною (за шкалою приладу), титрант необхідно прибавляти порціями у 0,5 мл. І знову, коли зміна значень E зменшиться , титрант додають більшими порціями. Розчин під час титрування перемішують магнітною мішалкою. Після кожної порції титранту записують встановлене значення E (рН).

Результати титрування записують у таблицю:

За кривими титрування знаходять об'єм титранта у точці еквівалентності.

За результатами вимірювань обчислюють вміст (концентрацію) досліджуваної речовини.

V_T , мл	pH	ΔpH	$\Delta pH / \Delta V$		
------------	----	-------------	------------------------	--	--

За результатами потенціометричного титрування будують криві титрування у координатах $pH - V_T$ і $\Delta pH / \Delta V_T = f(V_T)$.

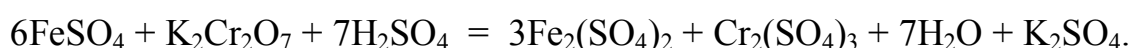
Контрольні запитання

1. Запишіть рівняння, яке встановлює залежність величини електродного потенціалу від активності йонів.
2. У яких координатах будують криві потенціометричного титрування?
3. В чому полягають переваги потенціометричного титрування у порівнянні з класичним титруванням ?

Лабораторна робота №16

Визначення Ферум(II) у присутності Ферум(III)

Аналіз виконується методом потенціометричного титрування. Електродна комірка складається із платинового індикаторного електроду і хлоридсрібного електроду порівняння. В основі визначення хроматометричне титрування у сульфатнокислому середовищі. Під час титрування відбувається окисно-відновна реакція:



Точка еквівалентності реакції і відповідно об'єм титранту визначаються за стрибком окисно-відновного потенціалу на кривій титрування. у координатах $E - V_T$ або $\Delta E / \Delta V_T - V_T$.

Мета і завдання

1. Ознайомитись з методикою потенціометричного титрування суміші йонів.
2. Визначити вміст йонів Fe^{2+} у присутності Fe^{3+} .

Обладнання та реактиви

Установка для потенціометричного титрування

Електродна комірка з платиновим та хлоридсрібним електродами

Піпетка градуйована місткістю 10 мл

Колба мірна місткістю 100 мл

Сульфатна кислота, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ моль/л

Робочий розчин, $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,01$ моль/л

Досліджуваний розчин, суміш FeSO_4 і FeCl_3 , $c \sim 0,01$ моль/л

Виконання роботи

У мірну колбу місткістю 100 мл відбирають пробу досліджуваного розчину, додають 10 мл 1М розчину сульфатної кислоти і доливають дистильовану воду до мітки. Одержаний розчин ретельно перемішують. Для титрування відбирають піпеткою 10 мл приготовленого розчину та вносять його у електродну комірку (стакан для титрування). Сюди ж додають 30 – 50 мл дистильованої води і 10 мл 1 М розчину сульфатної кислоти. В одержаний розчин для титрування занурюють електроди і вмикають магнітну мішалку в режимі повільного перемішування. Установка для потенціометричного титрування (рН метр – потенціометр) повинна бути заздалегідь ввімкнута.

Спочатку виконують орієнтовне титрування – титрант додають порціями 1 -2 мл, записуючи урівноважені значення ЕРС після кожної порції титранту. Потім виконують точне титрування – титрант додають по 0,5 мл, а в області наближення до точки еквівалентності – по 0,1 мл. Запис значень ЕРС здій-

снююють тільки після встановлення рівноваги в електродній системі. Титрування виконують до тих пір, поки зміна ЕРС буде незначною.

За одержаними результатами титрування будують криву титрування у координатах $\Delta E / \Delta V_T - V_T$). Максимум на кривій титрування відповідає кінцевій точці титрування. За кривою титрування знаходять об'єм титранта в точці еквівалентності і обчислюють вміст Fe^{2+} у досліджуваному розчині, враховуючи об'єм аліквоти для титрування.

Контрольні запитання

1. Запишіть схему окисно-відновного процесу, який відбуватиметься на платиновому електроді.
2. Наведіть обґрунтовані чинники впливу на точність визначення методом потенціометричного титрування.
- 3.

ОПТИЧНІ МЕТОДИ

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 найчастіше використовують метод молекулярної абсорбційної спектроскопії – спектрофотометрію. Рідше, що обумовлено можливостями матеріально-технічної бази, методи атомно-емісійної спектроскопії та атомно-абсорбційної спектроскопії.

Спектрофотометрія це метод молекулярної абсорбції у видимій і УФ-областях електромагнітного випромінювання. В 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 монохроматичного 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:

$$\lg(I_0/I) = A = \varepsilon \cdot l \cdot c,$$

де I_0 – інтенсивність світлового потоку, що падає на зразок речовини;

I – інтенсивність світлового потоку, що проходить речовину наскрізь;

A – оптична густина речовини (світлопоглинання), аналітичний сигнал, що вимірюють;

c – концентрація речовини в аналітичній формі (моль/л, г/л);

l – товщина шару поглинання світла (см);

ε – молярний коефіцієнт поглинання, залежить від природи речовини.

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 фото реагентом 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.

У фотометричних вимірюваннях використовують декілька основних методичних прийомів.

Метод градуювального графіку. Градуювальний графік $A = f(c)$ відповідно до закону Бугера-Ламберта –Бера повинен бути прямолінійним і проходити через початок координат. Для побудови графіку вимірюють оптичну густину кількох, щонайменше трьох еталонних розчинів, приготовлених за стандартом. У випадку відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера, тобто коли залежність A від c не є лінійною, кількість вимірювань для побудови градуювального графіку повинна бути збільшена. На практиці досягають того, щоб концентрація еталонних розчинів була наближена до концентрації досліджуваного розчину.

Метод градуювального графіку 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 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 $\varepsilon = A_e / l \cdot c_e$. За одержаними значеннями молярного коефіцієнта знаходять середнє арифметичне, яке використовують в обчисленнях концентрації речовини у досліджуваному розчині:

$$c_x = A_x / (\varepsilon l).$$

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 додають 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 у відповідності із законом Бугера-Ламберта – Бера дорівнюють:

$$A_x = \varepsilon \cdot l \cdot c_x ; \quad A_{x+ст} = \varepsilon l (c_x + c_{ст}).$$

Порівнюючи обидва рівняння одержимо формулу для обчислення концентрації речовини у досліджуваному розчині:

$$c_x = c_{ст} \cdot A_x / (A_{x+ст} - A_x).$$

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: $A_x' = \varepsilon l (c_x - c_0)$,

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:

$$A_x = \varepsilon l c_x; \quad A_{ст} = \varepsilon l c_{ст}.$$

Із відношення цих рівнянь отримаємо формулу для обчислення c_x :

$$c_x = c_{ст} \cdot A_x / A_{ст}.$$

Метод порівняння не вимагає виконання закону світло поглинання, 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 , з тим 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:

$$c_x = c_1 + (c_2 - c_1) \cdot (A_x - A_1) / (A_2 - A_1).$$

Метод порівняння оптичної густини досліджуваного і стандартних розчинів зручний і точний в інтервалі наближених значень концентрацій.

Лабораторна робота №16

Фотометричне визначення Fe(III) у формі тіоціанатного комплексу

Йони Fe^{3+} у кислому середовищі при взаємодії з SCN^- йонами утворюють червоно забарвлені комплексні сполуки загальної формули $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{3-}$, де n змінюється від 1 до 6. Для збереження сталого складу комплексних йонів використовують надлишок тіоціанат-йонів до 0,15 моль/л.

Розчини для фотометрування готують безпосередньо перед вимірюванням.

На перебіг реакції впливають відновники (S^{2-} , I^- , Sn^{2+}), а також йони, що утворюють з Fe^{3+} комплексні сполуки (F^- , PO_4^{3-} та інші).

Визначення виконують методом градуювального графіку.

Мета і завдання

1. Практично ознайомитись з методом фотометрії.
2. Визначити концентрацію йонів Fe^{3+} у досліджуваному розчині.
3. Виконати статистичну обробку результатів аналізу.

Обладнання і реактиви

Фотометр ФЕК-56М, КФК-2	Стандартний розчин, $c(\text{Fe}^{3+}) = 0,1$ мг/мл
Мірні колби 50 мл	Розчин KSCN , NH_4SCN , $\omega = 10\%$
Піпетки градузовані, 5 мл, 10 мл	Нітратна кислота, 1:1

Примітка: перед виконанням роботи необхідно познайомитись з правилами та порядком роботи на фотометрі ФЕК-56М чи КФК -2.

Виконання роботи

1. **Приготування стандартного розчину.** Наважку кристалогідрату $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ масою 0,8607 г розчиняють у 25 мл розчину сульфатної кислоти, $c = 2$ моль/л. Одержаний розчин кількісно переносять у мірну колбу

місткістю 1 л і доводять об'єм до мітки водою. Розчин має концентрацію Fe^{3+} 0,1 мг/мл.

2. Побудова градувального графіку. В мірні колби на 50 мл, користуючись градуйованою піпеткою, послідовно наливають 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного розчину солі феруму (III), додають у кожену колбу по 1 мл нітратної кислоти та по 5 мл розчину тіоціанату калію (амонію). Одержані розчини розбавляють дистильованою водою до мітки і ретельно перемішують. Через 2 – 3 хвилини проводять вимірювання оптичної густини при $\lambda = 570$ нм (синій світлофільтр), використовуючи кювети з $l = 1$ см. Результат вимірювання оптичної густини одного розчину знаходять як середнє арифметичне трьох вимірювань. Одержані результати заносять до таблиці:

Об'єм Стандарт.розчину, мл					
$c(\text{Fe}^{3+})$, мг/мл					
A					

За одержаними результатами будують графік у координатах $A - c(\text{Fe}^{3+})$.

3. Визначення концентрації йонів Fe^{3+} . Аліквоту досліджуваного розчину вносять в мірну колбу місткістю 50 мл, додають до неї 1 мл нітратної кислоти, 5 мл розчину тіоціанату, доводять дистильованою водою до мітки, перемішують і через 2 – 3 хвилини вимірюють оптичну густину за тих же умов, що й стандартні розчини. Розчин порівняння готується у тому ж співвідношенні компонентів, за виключенням стандартного розчину.

Один і той же розчин фотометрують тричі. Середнє арифметичне трьох вимірювань приймають за результат визначення оптичної густини, A . За значенням A за допомогою градуйованого графіку, або рівняння залежності $A = f(c)$, знаходять концентрацію йонів Fe^{3+} .

Контрольні запитання

1. Які характеристики впливають на поглинання світла речовиною ?
2. Які фактори впливають на відхилення від основного закону поглинання світла ?
3. Чи буде зберігатись лінійна залежність $A - c$, якщо при розбавленні досліджуваного розчину відбувається зміщення дисоціації комплексного йону $\text{Fe}(\text{SCN})_3$?
4. Чому розчин тіоціанатного комплексу для фотометрії готують в нітратнокислому середовищі та в умовах надлишку тіоціанат-йонів ?

Лабораторна робота №17

Визначення ферум (ІІІ) із сульфосаліциловою кислотою

При взаємодії йонів Fe^{3+} із саліциловою кислотою утворюються комплексні сполуки склад і забарвлення яких залежить від рН розчину. В кислому середовищі ($\text{pH} = 1,8 - 2,0$) утворюється комплекс фіолетового кольору, в якому співвідношення $\text{Fe} : \text{SSal} = 1 : 1$, а в лужному середовищі ($\text{pH} = 9 - 11$) утворюється комплекс жовтого кольору із співвідношенням $\text{Fe} : \text{SSal} = 1 : 2$. В кислому середовищі визначенню не заважають йони металів: алюмінію, магнію, мангану та присутність йонів-фосфат, ацетат.

Визначення виконують методом градуйованого графіку.

Мета і завдання

1. Практично ознайомитись з методом фотометричного аналізу
2. Опанувати методику фотометричного аналізу з побудовою градуйованого графіку.
3. Визначити вміст феруму (ІІІ) у досліджуваному розчині.
4. Виконати статистичну обробку результатів визначення.

Обладнання і реактиви

Фотометр ФЕК- 56М, КФК-2	Стандартний розчин, $c(\text{Fe}^{3+}) = 0,1\text{мг/мл}$
Мірні колби, 50 мл	Сульфосаліцилова кислота, $\omega = 10\%$
Градуйовані піпетки, 5мл, 10мл	Сульфатна кислота, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2\text{ моль/л}$

Виконання роботи

1. Побудова градуйованого графіку. У п'ять мірних колб місткістю 50 мл послідовно вносять 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 мл стандартного розчину. В кожену колбу додають по 1 мл сульфатної кислоти, 5 мл сульфосаліцилової кислоти, розбавляють розчин дистильованою водою до мітки і ретельно перемішують. Одержані розчини мають фіолетове забарвлення. Через 3-5 хвилин вимі-

рюють оптичну густину при $\lambda = 510$ нм у кюветах з товщиною 1 см. Розчин порівняння містить всі компоненти у тих же кількостях, що і для вимірювань, окрім стандартного розчину.

Результатом визначення є середнє арифметичне трьох вимірювань оптичної густини кожного розчину. Градуирований графік будують у координатах $A - c(\text{Fe}^{3+})$.

2. Визначення вмісту ферум (III) у досліджуваному розчині. У мірну колбу місткістю 50 мл вносять піпеткою 5 – 20 мл досліджуваного розчину (об'єм розчину визначається орієнтовним вмістом Fe^{3+}), 1 мл сульфатної кислоти, 5 мл сульфосаліцилової кислоти, суміш розбавляють водою до мітки і ретельно перемішують. Через 5 хвилин вимірюють оптичну густину за тих же умов, що і для стандартних розчинів. Середнє арифметичне трьох вимірювань приймають за результат визначення оптичної густини досліджуваного розчину. Використовуючи градуирований графік, знаходять значення $c(\text{Fe}^{3+})$.

Фотометричне визначення виконують три рази, одержані результати статистично обробляють, знаходять довірчий інтервал результатів аналізу.

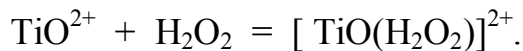
Контрольні запитання

1. Які фізичні та хімічні чинники впливають на порушення лінійної залежності $A = f(c)$?
2. Які характеристики світлового випромінювання та які властивості досліджуваного розчину визначають оптимальні умови фотометричного вимірювання ?
3. Дайте порівняльну оцінку фотометричному визначенню на фотоколориметрі із скляними світлофільтрами і спектрофотометрі з монохроматором з точки зору селективності і відтворюваності вимірювань ?

Лабораторна робота №18

Фотометричне визначення Титан (IV) методом порівняння

Сполуки Ti^{4+} реагуючи з гідроген пероксидом у кислому середовищі утворюють жовто забарвлені комплексні сполуки:



Реакції заважає присутність у розчині відновників.

Вимірювання виконують при $\lambda = 500 - 540$ нм.

Визначення виконують методом порівняння.

Мета і завдання

1. Практично ознайомитись з методом фотометричного аналізу.
2. Опанувати методику визначення методом порівняння.
3. Визначити вміст йонів Ti^{4+} у досліджуваному розчині.
4. Виконати статистичну обробку результатів аналізу.

Обладнання і реактиви

Фотометр ФЕК -56М, КФК-2 Стандартний розчин, $c(Ti^{4+}) = 0,5$ мг/мл

Колби мірні, 50 мл

Розчин H_2O_2 , $\omega = 3\%$

Піпетки градуйовані, 5, 10 мл

Сульфатна кислота, $c(H_2SO_4) = 1$ моль/л

Виконання роботи

Вимірювання оптичної густини. У мірні колби місткістю 50 мл послідовно вносять по 10 мл дистильованої води, стандартний розчин об'ємом: 0,5; 1,0; 2,0 мл, по 5 мл сульфатної кислоти і 3 мл розчину H_2O_2 , розбавляють водою до мітки і перемішують. Оптичну густину A приготовлених еталонних розчинів вимірюють при $\lambda = 410$ нм, $l = 1$ см відносно розчину порівняння.

У мірну колбу місткістю 50 мл вносять 10 мл дистильованої води, 10 мл досліджуваного розчину, який містить близько 1 мг йонів Ti^{4+} , ті ж кількості сульфатної кислоти і гідроген пероксиду, розбавляють водою до мітки і пере-

мішують. Оптичну густину вимірюють за тих же умов, що й стандартні розчини. Одержані результати вимірювань заносять до таблиці.

Розрахунки за результатами вимірювань. Концентрацію Ti^{4+} обчислюють за формулою, яка є наслідком закону Бугера-Ламберта-Бера:

$c_x / c_{et} = A_x / A_{et}$; $c_x = c_{et} A_x / A_{et}$, де c_x , c_{et} - концентрація Ti^{4+} у досліджуваному і еталонному розчинах відповідно. Обчислення здійснюють за результатами вимірювань трьох еталонних розчинів. Одержані результати статистично обробляють.

Контрольні запитання

1. Дайте коротку характеристику основним прийомам фотометричних визначень методом градуувального графіку, методом добавок, методом порівняння.
2. Яким чином визначають довжину хвилі випромінювання для фотометрії розчинів з різною здатністю до поглинання ?
3. В чому полягають переваги та недоліки фотометрії за методом порівняння ?

Лабораторна робота №19

Визначення вмісту Купруму і Цинку у природній воді методом атомно – абсорбційної спектрометрії

Атомно-абсорбційна спектрометрія (ААС) заснована на явищі поглинання випромінювання оптичного діапазону незбудженими вільними атомами хімічного елементу. В ААС передбачається попередня атомізація проби речовини. Величина оптичної густини A атомного пару речовини у відповідності з ос-

новним законом світло поглинання прямо пропорційна концентрації атомів досліджуваного елемента в атомізаторі:

$$A = k \cdot l \cdot c,$$

де k – коефіцієнт поглинання світла вільними атомами, l – довжина оптичного шляху.

В ААС аналітичний сигнал одержують від не збуджених атомів, тому для атомізації речовини використовують полум'яні і електротермічні атомізатори. Зразок речовини, яка аналізується, переводиться в розчин, який подається в атомізатор.

Полум'яні атомізатори – це пальники, в яких використовується горюча суміш повітря-ацетилен (2200^0) або нітроген(I) оксид – ацетилен (3000^0). Для одержання менш гарячого полум'я використовують суміш повітря- пропан.

Електротермічні атомізатори- це високотемпературні печі невеликих розмірів і спеціальної конструкції з робочою температурою 3000^0 . Основна деталь електротермічних атомізаторів – графітова кювета, куди вноситься проба для аналізу і яка нагрівається електричним струмом. З тим щоб кювета у робочому стані не вигорала, її заповнюють інертним газом.

Для того щоб інтенсивність поглинання атомами досліджуваної речовини було помітним, на пробу речовини направляють випромінювання з дуже вузьким інтервалом довжини хвиль (ширина спектральної лінії атома $0,002 - 0,005$ нм). Як джерело випромінювання використовують лампи з порожнинним катодом. Для ААС виготовляють лампи з катодами із різних металів. У робочому стані лампа є джерелом випромінювання з характерним для металу катоду лінійчастим спектром. Атоми певного хімічного елемента в атомарному стані поглинають резонансне випромінювання лампи. Отже, для визначення певного хімічного елемента потрібно використовувати „свою” лампу.

Метод ААС є високо селективним і досить чутливим методом кількісного аналізу, тому знайшов широке застосування для визначення металів в об'єктах довкілля.

Вміст важких металів у природній воді залежить від її мінералізації чи забруднення. Для питної води гранично допустима концентрація деяких важких металів має такі значення : $\text{Cu} - 1 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$; $\text{Zn} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$; $\text{Pb} - 3 \cdot 10^{-5} \text{ г/л}$. Питну воду краще аналізувати після концентрування випарюванням, екстрагуванням або застосовуючи адсорбенти. Мінералізовані ґрунтові води, а також техногенно забруднені води мають більш високий вміст важких металів, тому їх аналізують без попереднього концентрування.

Вимірювання на приладах ААС студенти виконують за участі викладача або оператора !

Мета і завдання

1. Ознайомитись з методом атомно-абсорбційної спектроскопії.
2. Визначити вміст Купрум (II) і Цинку у природній воді.

Обладнання і реактиви

Атомно-абсорбційний спектрометр

Лампи з порожнистим мідним і цинковим катодами

Колби мірні 100, 50 мл

Піпетки градуйовані 5, 10 мл

Вода дистильована

Стандартний розчин Купрум (II), $c(\text{Cu}^{2+}) = 1 \text{ мг/мл}$

Стандартний розчин Цинку, $c(\text{Zn}^{2+}) = 1 \text{ мг/мл}$

Нітратна кислота, $c(\text{HNO}_3) = 0,2 \text{ моль/л}$

Сульфатна кислота, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ моль/л}$

Виконання роботи

Приготування стандартного розчину. Для приготування стандартних розчинів у спектрометрії використовують метали високої чистоти або їх солі, як правило кристалогідрати кваліфікації „х.ч.”. Для запобігання гідролізу у розчини додають сульфатну або нітратну кислоти до $\text{pH} = 1$.

Для приготування стандарту ($1 \text{ мг/мл} - \text{Cu}^{2+}$), наважку $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ розчиняють у 50 мл розчину сульфатної кислоти, $c = 1 \text{ моль/л}$, кількісно переносять у мірну колбу на 500 мл і розбавляють водою до мітки.

Для приготування стандарту ($1 \text{ мг/мл} - \text{Zn}^{2+}$), наважку $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ розчиняють у 50 мл розчину сульфатної кислоти, кількісно переносять у мірну колбу на 500 мл і розбавляють водою до мітки.

Стандартні розчини використовують для приготування еталонних, за якими будують градуйовані графіки.

Побудова градувального графіку. У п'ять мірних колб на 50 мл піпеткою вносять стандартний розчин із розрахунку, щоб концентрація Cu^{2+} відповідно складала: 2; 5; 10; 20; $30 \cdot 10^{-3} \text{ мг/мл}$. Розчини розбавляють водою до мітки.

Для визначення цинку, в такій же послідовності готують еталонні розчини з концентрацією Zn^{2+} 1, 2, 4, 8, $10 \cdot 10^{-3} \text{ мг/мл}$.

Фотометрування еталонних розчинів здійснюють використовуючи лампи з порожнинним (мідним, цинковим) катодом при довжині хвилі резонансного випромінювання $\text{Cu} - 324,7$; $\text{Zn} - 213,9 \text{ нм}$. Еталонні розчини фотометрують по чергово не менше трьох разів, починаючи з найменш концентрованого. Після вимірювання кожного еталонного розчину встановлюють нуль поглинання спектрометра за дистильованою водою. За результатами вимірювань абсорбції еталонних розчинів будують градувальні графіки у координатах $A - c$ для Купруму і Цинку.

Вимірювання вмісту йонів металів у воді. У мірну колбу на 50 мл вносять 10 (20) мл води, 2 мл сульфатної кислоти, розбавляють дистильованою водою до мітки і перемішують. Фотометрування досліджуваного розчину виконують три рази за тих же умов що й еталонні розчини відповідного металу. Отримавши результати вимірювань, за градувальним графіком знаходять концентрацію йонів металу. Результати визначень статистично обробляють.

Контрольні запитання

1. В чому полягає принцип методу покладений в основу атомно-абсорбційної спектрометрії?
2. За яких умов повинна здійснюватись атомізація проби речовини в ААС?
3. Яку функцію в ААС виконує лампа з порожнинним катодом?

Йонобмінна хроматографія

Йонобмінна хроматографія ґрунтується на оборотному стехіометричному обміні йонів досліджуваного розчину на йони, які входять до складу йонобмінної речовини. Сучасні йонобмінні речовини – це синтетичні високополімери (йонобмінні смоли), які містять різні функціональні групи, що й визначають характерні властивості. В залежності від знаку заряду функціональної групи йонобмінні смоли є катіонітами або аніонітами.

До складу катіонітів входять кислотні функціональні групи (- SO_3H , - COOH , - PO_3H_2 та інші), тому каркас катіоніта має негативний заряд. Негативний заряд каркаса компенсується позитивними зарядами протийонів, тому в цілому катіоніт залишається електронейтральним. Протийони (катіони), на відміну від функціональних груп – рухливі і мають змогу переходити в розчин в обмін на еквівалентну кількість йонів із розчину. Внаслідок такого обміну встановлюється рухлива рівновага між катіонами смоли і катіонами розчинника –середовища. До поширених катіонітів відносяться сульфопродукти сополімерів стиролу і дивініл бензолу (КУ-2, СДВ-3, амберліт).

До складу аніонітів входять функціональні групи –основи (амонійні, піридинові та ін.), а рухливими протийонами є аніони. Поширеними аніонітами є АН-1, АН-2Ф, які є продуктами полімеризації з використанням аміносполук.

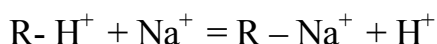
Важливою характеристикою іонітів є обмінна ємність, яка визначається відношенням кількості моль-еквівалентів обмінного йону (H^+ , OH^-) до 1 г йоніту.

Методи йонобмінної хроматографії застосовують для відокремлення йонів із сумішей, а також для визначення сумарного вмісту катіонів чи аніонів і для аналізу індивідуальних солей.

Лабораторна робота №20

Визначення вмісту йонів натрію методом йонобмінної хроматографії

Основою аналітичного визначення є обмінна реакція, яка відбувається при пропусканні розчину, що містить йони Na^+ через катіоніт в H^+ формі (КУ-2):



В результаті йонобмінної реакції, розчин, який витікає із йоннобмінної колонки (елюент), містить йони H^+ , кількість яких еквівалентна кількості йонів Na^+ . Концентрацію йонів H^+ в елюенті визначають методом кислотно-основного титрування.

Мета і завдання

1. Ознайомитись з методом іонообмінної хроматографії
2. Визначити вміст йонів натрію у водному розчині натрій хлориду.

Обладнання і реактиви

Хроматографічна колонка

Катіоніт КУ-2 метилоранж

Хлоридна кислота, $c(\text{HCl}) = 2$ моль/л

Установка для титрування

Градуйовані піпетки 10 мл

Мірні колби 50, 100 мл

Індикатор метилоранж

Робочий розчин, $c(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/л

Досліджуваний розчин NaCl

Виконання роботи

Хроматографічну колонку, заповнену катіонітом КУ-2, промивають дистильованою водою доки елюент не матиме рН близько 5. У мірній колбі на 100 мл готують розчин NaCl для аналізу. Орієнтовна концентрація NaCl – 0,1 моль/л. Градуированою піпеткою відбирають 10 – 20 мл досліджуваного розчину і вводять його в хроматографічну колонку. Вихідний розчин збирають у колбу для титрування. Швидкість витікання розчину повинна бути близько 2 крапель за секунду. Після повного проходження розчину NaCl через катіоніт пропускають 2 – 3 порції дистильованої води до слабко-кислої реакції вихідного розчину, який теж збирають у колбу для титрування. Вміст цієї колби титрують робочим розчином натрій гідроксиду в присутності метилоранжу. За результатами титрування розраховують концентрацію і масу натрій хлориду.

Вміст йонів натрію розраховують за формулою:

$$m(\text{Na}^+) = 23 \cdot V(\text{NaOH}) \cdot c(\text{NaOH}) / V_a \cdot 1000, \text{ г}$$

де – 23 – молярна маса Натрію, г/моль;

$V(\text{NaOH})$ – об'єм титр анта, мл;

V_a - об'єм розчину NaCl відібраного для аналізу, мл;

По закінченню визначення катіоніт регенерують, тобто переводять в H^+ форму. Для цього через катіоніт пропускають 20 – 25 мл розчину хлоридної кислоти, а потім промивають дистильованою водою.

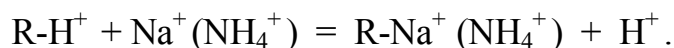
Контрольні запитання

1. Який процес складає основу йонобмінної хроматографії ?
2. Яким чином визначають динамічну ємність йоніту ?
3. Які речовини можуть використовуватись як йонобмінники ?

Лабораторна робота №21

Визначення методом іонобмінної хроматографії йонів Натрію і амонію при їх сумісному знаходженні

Під час пропускання розчину, що містить йони Натрію та амонію через катіоніт у H^+ - формі, відбувається реакція йонного обміну:



В результаті реакції, розчин, який витікає із хроматографічної колонки містить еквівалентну кількість йонів H^+ . Концентрацію йонів H^+ у цьому розчині можна встановити методом кислотно-основного титрування. При цьому, слід мати на увазі те, що результат титрування відповідатиме вмісту обох катіонів – Na^+ і NH_4^+ .

Вміст йонів NH_4^+ визначають в окремій пробі формальдегідним методом, в основі якого хімічна взаємодія:



За рівнянням реакції, вміст йонів амонію еквівалентний кількості утворених йонів Гідрогену, які в свою чергу відтитровують розчином натрій гідроксиду.

Мета і завдання

1. Ознайомитись з хроматографічним методом аналізу сумішей речовин.
2. Визначити вміст йонів Натрію і амонію у водному розчині.

Обладнання та реактиви

Хроматографічна колонка

Катіоніт КУ-2

Установка для титрування

Градуйовані піпетки 10 мл

Мірні колби 50, 100 мл

Хлоридна кислота, $c(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л

Розчин NaOH, $c(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/л

Формальдегід, $\omega = 20\%$

Індикатор фенолфталеїн, метилоранж

Виконання роботи

Через хроматографічну колонку, яка заповнена катіонітом КУ-2 в H^+ формі, пропускають дистильовану воду доки елюент не матиме рН близько 5. У мірній колбі на 100 мл готують розчин для визначення йонів Натрію та амонію з концентрацією до 0,1 моль/л. В хроматографічну колонку вносять аліквоту досліджуваного розчину об'ємом 25 мл. Вихідний розчин, швидкість витікання якого повинна бути близько 2мл/хв., збирають у колбу для титрування. Катіоніт промивають декілька разів дистильованою водою порціями 3-5 мл, яку теж збирають у колбу для титрування. Одержаний розчин титрують робочим розчином NaOH в присутності метилоранжу.

Для визначення амонію, в конічну колбу відбирають аліквоту досліджуваного розчину, приливають 5 мл формальдегіду і через 2 хв. – 2-3 краплі фенолфталеїну. Розчин титрують робочим розчином NaOH до слабо-рожевого забарвлення. Формальдегід може містити продукт окиснення – мурашину кислоту. Для визначення її вмісту, формальдегід також титрують розчином NaOH за тих же умов.

Вміст йонів натрію та амонію розраховують за формулами:

$$m(\text{Na}^+) = (V_1 - V_2) \cdot c(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH}) / V_a \cdot 1000, \text{ г},$$

$$m(\text{NH}_4^+) = V_2 \cdot c(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NH}_4^+) / V_a \cdot 1000, \text{ г},$$

де V_1 – об'єм розчину NaOH, витрачений на титрування досліджуваного розчину, мл;

V_2 – об'єм розчину NaOH, витрачений на титрування досліджуваного розчину з формальдегідом, мл; V_a – об'єм аліквоти, мл.

По закінченні визначення, катіоніт регенерують, промиваючи його 25 мл розчину хлоридної кислоти і дистильованою водою.

Контрольні запитання

1. Де має застосування йонобмінна хроматографія ?
2. Як визначають статичну обмінну ємність йонітів ?
3. Які властивості мають йонобмінники ?

ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДІВ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ

Аналітична хімія як наука має величезне практичне значення у виробничій частині діяльності людини, виконує сервісну функцію, забезпечує виконання хімічного аналізу конкретних об'єктів за допомогою створених методів і засобів їх здійснення. Хімічний аналіз сьогодні – це засіб контролю виробництва і якості будь-якого промислового продукту, а також основний засіб контролю за станом об'єктів довкілля.

У цьому розділі наведені аналітичні роботи, які мають характер практичного застосування і містять методики кількісного аналізу хімічними і фізико-хімічними методами. Наведені роботи можуть бути використані для організації самостійної і науково-дослідної роботи студентів, що набуває особливої актуальності в умовах здійснення навчального процесу за кредитно-модульною системою, коли ІНДЗ є обов'язковим модулем навчальної дисципліни.

У наведених роботах перевага віддається аналітичним дослідженням об'єктів довкілля, що розглядається доцільним у системі підготовки фахівців з природничих спеціальностей. Методики аналітичних визначень апробовані у лабораторній практиці, деякі з них є стандартизованими, не вимагають складного обладнання і дорогоцінних приладів, а також рідкісних реагентів.

Виконання робіт науково-дослідницького характеру вимагає належного дотримання правил техніки безпеки хімічного експерименту, так же як і під час лабораторного практикуму.

Робота 1. Визначення кислотності ґрунту

У природних умовах кислотність ґрунтових розчинів коливається в межах 3 – 10 шкали рН. Розрізняють *активну, обмінну та гідролітичну* кислотність ґрунту. *Активна* кислотність – це кислотність ґрунтового розчину, її визначають у водній витяжці ґрунту. Активна кислотність впливає на корінну систему рослин та діяльність ґрунтових мікроорганізмів. Обмінна і гідролітична кислотність зумовлена вмістом йонів гідрогену у поглинальному комплексі ґрунту. Та кількість йонів гідрогену, яка може бути витіснена із поглинального комплексу солями (NaCl, KCl) і вилучена із ґрунту у вигляді кислот, називається *обмінною*. *Гідролітична кислотність* визначається як наслідок обробки ґрунту розчином гідролізуючих солей, наприклад CH_3COONa .

Для аналізу використовують повітряно-сухий ґрунт. Маса зразка ґрунту повинна бути не менша за 500 г. Пробу для аналізу відбирають квартуванням подрібненого і просіяного зразка ґрунту.

Реактиви: дистильована вода;

розчин KCl, $c(\text{KCl}) = 1 \text{ моль/л}$;

розчин CH_3COONa , $c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 1 \text{ моль/л}$;

розчин NaOH, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ моль/л}$.

Методика визначення. Визначення активної кислотності. Наважку повітряно-сухого ґрунту масою 6,00 г вносять в хімічний стакан, доливають 30 мл дистильованої води і збовтують протягом 20 хв. Після неповного відстоювання відбирають порцію розчину над осадом і вимірюють рН на рН –метрі зі скляним електродом. Методика вимірювання рН наведена у лабораторній роботі № 13.

Визначення обмінної кислотності. Наважку 20,00 г повітряно-сухого ґрунту вносять у хімічний стакан, доливають 50 мл 1 М розчину KCl і збовту-

ють 15 хв. Через 10-15 хв. відбирають порцію розчину над осадом і вимірюють рН. За значенням рН сольової витяжки роблять висновки про необхідність вапнування ґрунтів, яка є нагальною при $\text{pH} = 4 - 5$.

Визначення гідролітичної кислотності. Наважку 40,00 г повітряно-сухої проби вносять у хімічний стакан, доливають 100 мл 1 М розчину CH_3COONa і збовтують протягом 30 хв. Після неповного відстоювання одержаний розчин фільтрують через паперовий фільтр. Піпеткою відбирають 50 мл прозорого фільтрату, вносять у колбу для титрування, і титрують 0,1 М розчином NaOH в присутності фенолфталеїну до блідо-рожевого забарвлення.

Гідролітичну кислотність ґрунту ($\text{H}_{\text{гидр}}$) виражають числом ммоль еквівалентів H^+ на 1 кг ґрунту і розраховують за формулою:

$$\text{H}_{\text{гидр}} = 0,1 \cdot V(\text{NaOH}) \cdot 50 \cdot 1,75 / 1000, \text{ ммоль/кг},$$

де $V(\text{NaOH})$ - об'єм розчину витрачений на титрування 50 мл ґрунтової витяжки;

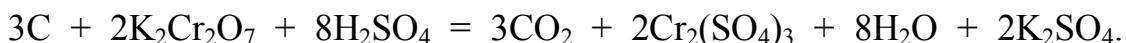
1,75 – коефіцієнт перерахунку повної гідролітичної кислотності на 1 кг ґрунту;

Величина гідролітичної кислотності більша ніж обмінної. Величина рН водної витяжки дещо вища за величину рН сольової витяжки, тому що у сольову витяжку переходять Гідроген -йони як із ґрунтового розчину так і з поглинального комплексу.

Робота 2. Визначення вмісту гумусу у ґрунті

Вміст гумусу у ґрунті визначають за кількістю Карбону органічних сполук речовини ґрунту. Методи визначення Карбону органічних сполук (гумінових кислот, фульвокислот, вуглеводів тощо) засновані на реакціях їх окиснення до CO_2 .

В результаті окиснення гумусу розчином калій дихромату Карбон органічних сполук перетворюється до CO_2 , а Cr(VI) відновлюється до Cr(III) . Кількість речовини Cr^{3+} , що утворилась внаслідок реакції, еквівалентна кількості карбону органічних сполук.



Тому вміст гумусу можна визначити по кількості Cr^{3+} . Проте, при взаємодії з гумусом дихромат-йон вступає в реакцію не тільки з Карбоном, а й з гідрогеном органічних сполук, а також з відновниками мінеральної частини ґрунту (хлориди, сполуки мангану(II), феруму (II)). Ці обставини враховують оцінюючи тип ґрунту, а також введенням поправочного коефіцієнту.

Утворення внаслідок окисно-відновної реакції забарвленого Cr^{3+} надає можливість здійснювати аналітичне визначення фотометричним методом.

Фотометричне визначення Cr^{3+} виконують в інтервалі довжини хвиль 584 – 594 нм, де максимальне світлопоглинання розчинів Cr^{3+} , а оптична густина розчину $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ практично дорівнює нулю. Можливість селективного вимірювання оптичної густини Cr^{3+} дозволяє використовувати для обробки наважки ґрунту надлишкову кількість розчину калій дихромату.

Реактиви: розчин $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у сульфатній кислоті (1 : 1), $C_{\text{екв}}(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,4$ моль/л. В 50 мл дистильованої води розчиняють 4,00 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ і розбавляють дистильованою водою до 100 мл. Одержаний розчин переносять у термостійку колбу і невеликими порціями обережно перемішуючи приливають 100 мл H_2SO_4 (конц.);

стандартний розчин глюкози (сахарози), $c(C) = 1$ мг/мл.

Методика визначення. Наважку ґрунту близько 0,3 г вносять у конічну колбу місткістю 150 мл і наливають 20 мл сульфатнокислого розчину калій дихромату. Одержану суміш кип'ятять 5 хв. на електроплитці. Одночасно проводять контрольний дослід за тих же умов, але без зразка ґрунту. Після кип'ятіння суміш охолоджують і розбавляють водою (в обох колбах) до 100 мл дистильованою водою. Через декілька годин досліджувана суміш розшаровується. Розчин над осадом обережно зливають у чистий хімічний стакан і фотометрують.

Оптичну густину досліджуваного розчину вимірюють при $\lambda = 590$ нм відносно розчину порівняння. Як розчин порівняння використовують розчин контрольного досліді.

Для побудови градувального графіку готують розчини з відомою концентрацією карбону. В конічні колби місткістю 150 мл градуйованою піпеткою вносять 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 мл стандартного розчину глюкози або сахарози. При температурі до 100^0 С колби нагрівають (на водяній бані або на електроплитці) до повного випаровування води стандартного розчину. Далі у кожен колбу добавляють по 20 мл розчину калій дихромату і кип'ятять 5 хв. Кип'ятіння краще проводити з пемзою або скляними капілярами. Охолоджені розчини розбавляють дистильованою водою до 100 мл і фотометрують кожен розчин тричі за тих же умов що й досліджуваний розчин. За одержаними значеннями оптичної густини будують градувальний графік, за яким знаходять концентрацію Карбону у досліджуваному розчині.

Вміст Карбону у ґрунті обчислюють за рівнянням:

$$\omega(C) = c(C) \cdot 100\% / m \cdot 10,$$

де $c(C)$ – концентрація Карбону у досліджуваному розчині, мг/мл;

m – наважка ґрунту, г;

10 – коефіцієнт перерахунку одиниць маси.

За результатами визначення Карбону органічних сполук обчислюють вміст гумусу у ґрунті. Для цього використовують коефіцієнт 1,7, на який треба помножити величину масової частки Карбону органічних сполук. Коефіцієнт 1,7 обчислений на підставі вмісту Карбону у гумінових кислотах. Хоча, у зв'язку з тим, що кількість Карбону в гумусі різного типу ґрунтів неоднакова, доцільно використовувати диференційовані коефіцієнти перерахунку.

Робота 3. Визначення нітратів і фторидів у ґрунті

Вміст нітрат- і фторид –йонів у ґрунті є одним із показників забруднення довкілля. Контроль вмісту цих йонів зручно виконувати методом прямої потенціометрії за допомогою йон-селективних електродів. Для визначення концентрації йонів використовують методики з побудовою градуєвальної прямої. Сталу величину йонної сили підтримують розчинами солей(K_2SO_4) або буферними сумішами.

Визначення NO_3^-

Реактиви: стандартний розчин калій нітрату, $c(KNO_3) = 0,100$ моль/л;

розчин калій сульфату, $c(K_2SO_4) = 1$ моль/л.

Методика визначення. Для хімічного аналізу беруть наважку близько 50 г (з точністю до 0,01г) повітряно-сухого ґрунту, переносять її у конічну колбу, доливають 100 мл розчину калій сульфату і перемішують (збовтують) протягом 3 – 5 хв. Одержану суспензію фільтрують через паперовий складчастий фільтр. Відфільтрований розчин використовують для визначення NO_3^- .

Для побудови градуєвальної прямої готують у мірних колбах на 50 мл три розчини з pNO_3 2,0; 3,0; 4,0. Для цього стандартний розчин калій нітрату

($p\text{NO}_3 = 1,0$) послідовно три рази розбавляють у 10 разів розчином калій сульфату.

Далі вимірюють потенціал нітрат-селективного електрода відносно хлоридсрібного електрода порівняння у приготовлених розчинах. Вимірювання здійснюють послідовно від розчину з найменшою концентрацією до розчину з більш високою концентрацією нітрат-іону. За результатами вимірювань будують градувальний графік у координатах $E - p\text{NO}_3$. Потім вимірюють потенціал нітрат-селективного електрода в одержаній ґрунтовій витяжці. Вимірювання виконують тричі.

За градувальним графіком знаходять величину $p\text{NO}_3$. Результати аналітичних вимірювань заносять у таблицю. Вміст нітрат-йону у ґрунті визначають в одиницях мг/кг.

Визначення F^-

Реактиви: розчин натрій фториду вихідний, $c(\text{NaF}) = 0,1$ моль/л;
буферний розчин для стабілізації йонної сили, $p\text{H} = 5,0-5,5$

Методика визначення. Визначення виконують методом градування електродної комірки та побудови градуваної прямої $E = f(p\text{F})$. Для цього, розбавленням вихідного розчину NaF , готують у мірних колбах на 50 мл розчини з концентрацією (моль/л): 0,01; 0,001; 0,0001; 0,00001. Для стабілізації йонної сили у кожену колбу додають піпеткою по 5 мл буферного розчину. Далі у кожному розчині вимірюють E за показниками шкали mV - метра. Пам'ятаємо і враховуємо правила роботи з електродною коміркою.

Результати вимірювань заносять у таблицю:

№ розчину	$c(\text{NaF})$, моль/л	pF	E , mV
-----------	--------------------------	----	----------

За результатами вимірювань будують графік прямолінійної залежності E від pF, який надалі використовують для визначення pF у досліджуваних розчинах. Досліджувані розчини готують враховуючи умову ідентичності методики.

Наважка атмосферно сухого зразка ґрунту масою біля 50 г (з точністю 0,01 г) переносять у конічну плоскодонну колбу та заливають дистильованою водою об'ємом 100 мл. Одержану суміш ретельно перемішують та залишають на одну годину, час від часу збовтуючи. Далі, ґрунтову витяжку відфільтровують та відбирають аліквоту в 20 або 40 мл для приготування у мірній колбі на 50 мл розчину для вимірювання E . Обов'язково додають 5 мл буферного розчину. Вимірюють E у розчині при переміщуванні магнітною мішалкою.

За градувальним графіком знаходять pF і виконують необхідні обчислення для визначення вмісту фторид-йону у ґрунті (мг/кг).

Робота 4. Визначення вмісту фторидів у природній воді методом добавок

За умови низьких концентрацій фторид-йонів, що спостерігається у природних та забруднених водах, коли вміст йонів наближається до межі визначення, потенціометричне визначення доцільно виконувати методом добавок.

Реактиви: стандартний розчин натрій фториду, $c(\text{NaF}) = 0,1$ моль/л;

Методика визначення. Послідовним розбавленням вихідного розчину NaF у мірних колбах місткістю 50 мл готують розчини з концентрацією F^- , моль/л : 10^{-2} ; 10^{-3} ; 10^{-4} ; 10^{-5} . Для вимірювань використовують рН-метр або йономір універсальний та електродну комірку у складі фторид селективного індикаторного електроду та хлоридсрібного електроду порівняння. Електрорушійну силу (E) укладеного гальванічного елемента вимірюють послідовно для кожного розчину, починаючи з найбільш розбавленого (10^{-5} моль/л). В стакан електродної комірки наливають 20-30 мл розчину з тим щоб робоча частина електродів була занурена.

За одержаними результатами будують графічну залежність $E = f(\text{pF})$ і знаходять кутовий коефіцієнт E (коефіцієнт Нернста).

Далі в чистий стакан наливають 30 мл досліджуваної води і вимірюють електрорушійну силу (E_1). Не виливаючи воду, у стакан добавляють 3 мл стандартного розчину (10^{-5} моль/л) і знову вимірюють е.р.с. (E_2).

Вміст фторид-йонів у досліджуваній воді визначають за формулою:

$$\Delta c / c = 10^{-\Delta E / \alpha} - 1,$$

де c – концентрація фторид-йону у воді до введення добавки стандартного розчину, моль/л;

Δc – зміна концентрації фторид-йону після введення добавки стандартного розчину, моль/л;

$\Delta E = E_1 - E_2$; α – кутовий коефіцієнт E .

Робота 5. Визначення вмісту Cr(III) і Cr(VI) у поверхневих водах

У забруднених водах визначають сумарний вміст Хрому(III) та Хрому(VI). Визначення проводять фотометричним методом з фотореагентом дифенілкарбазидом, який застосовується при концентрації йонів хрому 0,01 – 1 мг/мл.

Визначення ґрунтується на взаємодії Хрому(VI) у слабо кислому середовищі з дифенілкарбазидом з утворенням розчинного червоно-фіолетового комплексу, де Хром має ступінь окиснення (+3).

В результаті реакції дифенілкарбазид відновлює хромат – і дихромат – йони до хрому(III) з утворенням окисленої форми реагента – дифенілкарбазону, який власне з йонами Cr^{3+} утворює забарвлений комплекс.

У визначенні заважають йони Fe^{2+} , які маскують ортофосфатною кислотою.

Реактиви: сульфатна кислота (1:1);

розчин натрій сульфїту, $\omega(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 1,3\%$,

розчин калій перманганату, $\omega(\text{KMnO}_4) = 0,6\%$;

розчин амонїаку (1:1);

розчин ортофосфатної кислоти, $\omega = 40\%$;

розчин дифенїлкарбазиду (0,1 г дифенїлкарбазиду розчиняють у 50 мл етилового спирту і доливають 20 мл сульфатної кислоти (1:9). Розчин у холодї зберїгається протягом мїсяця);

стандартний розчин калій дихромату, $c(\text{Cr}^{6+}) = 1 \text{ мг/л}$.

Методика визначення. У конїчну колбу на 100 мл переносять 20-40 мл досліджуваної води, додають 2 мл сульфатної кислоти(1:1), 1 мл розчину натрій сульфїту, змїшують і залишають на 10 хв. Далї сумїш витримують при слабкому нагрїваннї ще 10 хв. По цьому до розчину приливають по краплях розчин калій перманганату до появи слабо-рожевого забарвлення від однієї краплї і кип'ять протягом 8-10 хв. Охолоджений розчин переносять у мїрну колбу на 50 мл, нейтралїзують розчином NH_3 (1:1), контроль за унїверсальним індикатором, і розбавляють водою до мїтки. Одержаний розчин знову переносять у конїчну колбу, приливають 0,3 мл ортофосфатної кислоти і 2,5 мл розчину дифенїлкарбазиду і знову перемїшують.

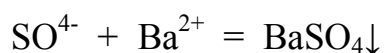
Через 15 хв. вимїрюють оптичну густину забарвленого розчину при $\lambda = 540 \text{ нм}$ у кюветї з $l = 3 \text{ см}$. Розчин порівняння – дистильована вода.

Вміст загального Хрому (мг/л) визначають за градувальним графіком. Для побудови градуйованого графіку у мїрні колби на 50 мл градуйованою піпеткою вносять 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 мл стандартного розчину калій дихромату і розбавляють дистильованою водою до мїтки. Далї, відповідно до методики, додають ортофосфатну кислоту, 2,5 мл розчину дифенїлкарбазиду, перемїшують і після 15 хв. витримки фотометрують.

Концентрацію загального Хрому у досліджуванїй водї обчислюють, враховуючи об'єм проби води для аналізу.

Робота 6. Визначення сульфатів у природній воді методом фототурбідиметрії

Для визначення концентрації сульфат-йонів у воді методом турбідиметрії використовують реакцію утворення дисперсної системи малорозчинного у кислому середовищі барій сульфату:



Для селективного утворення малорозчинного сульфату у присутності карбонат- фосфат – йонів реакцію проводять у кислому середовищі.

Агрегатну стійкість дисперсної системи підтримують введенням сильних електролітів і речовин, які збільшують в'язкість середовища.

Реактиви: розчин барій хлориду, $\omega(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 10\%$;

розчин електроліту ($\text{NaCl} + \text{HCl}$): 24,00г NaCl і 2,0 мл HCl
($\rho=1,17$ г/ мл) розчиняють у 100 мл розчину;

розчин натрій сульфату, $c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,1$ мг/мл;

Методика визначення. Для побудови градуовального графіку готують стандартні розчини. У мірні колби місткістю 50 мл градуованою піпеткою по-слідовно вносять 1; 2; 4; 8; 12 мл розчину натрій сульфату, а потім у кожну колбу добавляють по 10 мл розчину електроліту і відповідно 19; 18; 16; 12; 8 мл дистильованої води. Одержані розчини перемішують круговими рухами, доливають по 5 мл розчину барій хлориду і знову перемішують. Доводять об'єм розчину до мітки дистильованою водою і ретельно перемішують. Через 5 хв. вимірюють оптичну густину одержаних дисперсійних систем ($\lambda = 550 - 575$ нм; $l = 50\text{мм}; 20 \text{ мм}$). Розчин порівняння готують змішуючи у мірній колбі всі вихідні окрім натрій сульфату.

За результатами вимірювань будують градувальний графік у координатах $A - c(\text{SO}_4^{2-})$.

У три мірні колби місткістю 50 мл вносять по 10 мл досліджуваної води (об'єм проб води залежить від вмісту сульфатів) і потім готують суспензії у тій же послідовності, що й для стандартних розчинів. Оптичну густину кожного розчину вимірюють дотримуючись попередніх умов. Обчислюють середнє значення оптичної густини і за градувальним графіком знаходять $c(\text{SO}_4^{2-})$. Враховуючи розбавлення обчислюють вміст сульфат-йонів у досліджуваній воді.

Робота 7. Визначення поверхнево-активних речовин у забруднених водах

Наявність синтетичних поверхнево-активних речовин (ПАР) у природних водах є показником забруднення води побутовими та промисловими стоками.

Для аналітичного визначення ПАР використовують фотометричний метод. Аніонактивні ПАР у водних розчинах дисоціюють з утворенням гідрофобних органічних аніонів та неорганічних катіонів. Визначення ПАР ґрунтується на здатності аніонів ПАР утворювати з катіонами основного барвника метиленової сині йонні комплекси, які добре екстрагуються у хлороформі, забарвлюючи розчин в інтенсивний синій колір. Метиленовий синій хлороформом не екстрагується, і відповідно не заважає фотометричному визначенню ПАР.

Визначенню аніонактивних ПАР заважають речовини-відновники (сульфіди, сульфіти тощо), впливу яких можна позбутися попереднім окисненням за допомогою гідроген пероксиду. Для усунення впливу великої кількості хлоридів, нітратів та білків екстракцію ПАР проводять у лужному середовищі, у фосфатному буферному розчині. Катіонактивні ПАР вилучають, пропускаючи досліджуваний розчин через колонку з катіонітом.

Катіонактивні ПАР у водних розчинах дисоціюють з утворенням гідрофобних органічних катіонів та неорганічних аніонів. Визначення ґрунтується на

взаємодії катіонів ПАР з аніонами кислотного барвника – бромфенолового синього, внаслідок чого утворюються сполуки добре розчинні у хлороформі і забарвлені в кислому середовищі в інтенсивно жовтий колір.

Реактиви: метиленовий синій, водний розчин, $\omega = 0,035\%$;

бромфеноловий синій (0,15 г барвника розчиняють у 200 мл 0,01 моль/л розчину натрій гідроксиду і додають 42 мл 0,1 моль/л розчину хлоридної кислоти);

сульфатна кислота, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$ моль/л);

хлоридна кислота, $c(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л);

розчин натрій гідроксиду, $c(\text{NaOH}) = 0,01$ моль/л);

фосфатний буферний розчин ($\text{pH} = 10$);

цитратний буферний розчин (розчиняють 21 г лимонної кислоти у 200 мл 1 моль/л розчину натрій гідроксиду і розбавляють дистильованою водою у мірній колбі до об'єму 1 л. Відбирають 310 мл одержаного розчину і розбавляють його у мірній колбі до 1 л розчином хлоридної кислоти з концентрацією 0,1 моль/л);

стандартний розчин аніонактивної ПАР, $c = 0,01$ мг/л;

стандартний розчин катіонактивної ПАР, $c = 0,002$ мг/л;

хлороформ;

Методика визначення аніонактивних ПАР. Для аналізу відбирають таку пробу води, щоб вміст ПАР становив від 20 до 300 мкг. В іншому випадку пробу води розбавляють або концентрують. Пробу досліджуваної води переносять у ділильну лійку, розбавляють дистильованою водою до 100 мл, додають 10 мл фосфатного буферного розчину , 5 мл нейтрального розчину метиленового синього і 15 мл хлороформу. Одержану суміш обережно збовтують одну хвилину і дають фазам розшаруватися. Шар хлороформного екстракту обережно зливають в іншу ділильну лійку, в яку попередньо наливають 100 мл дистильованої води, 5 мл нейтрального розчину хлороформу і 10 мл 0.1 моль/л розчину сульфатної кислоти. Вміст ділильної лійки обережно протягом хвилини

змішують і після розшарування фаз зливають крізь лійку нижній шар хлороформу у мірну колбу місткістю 50 мл. У лійку вміщують ватний тампон, змочений хлороформом.

У першу ділильну лійку наливають ще 10 мл хлороформу і повторно виконують наведену вище операцію, на додаючи фосфатний буферний розчин і метиленовий синій.

Одержаний розчин у мірній колбі доводять хлороформом до мітки, перемішують і фотометрують.

Оптичну густину хлороформного розчину вимірюють у кюветі з $l = 3\text{ см}$ при $\lambda = 650\text{ нм}$. Розчин порівняння – дистильована вода.

Концентрацію ПАР знаходять за градуйованим графіком. Для побудови градуйованого графіку готують стандартні розчини ПАР (сульфанолау, натрій лаурилсульфату тощо). Для цього відбирають 2; 5; 10; 15; 20 мл вихідного стандартного розчину у мірні колби місткістю 100 мл і розбавляють до мітки дистильованою водою. Екстрагування хлороформом здійснюють у сульфатнокислому середовищі декілька разів як це визначено у методиці.

Концентрацію ПАР (мг/л) у досліджуваній воді обчислюють за формулою:

$$c_x (\text{ПАР}) = C_a (\text{ПАР}) 1000 / V,$$

де $c_a(\text{ПАР})$ – концентрація ПАР за градуйовальним графіком, мг/мл;

V – об'єм проби досліджуваної води, мл.

Методика визначення катіонактивних ПАР. Відбирають такий об'єм проби води, щоб вміст катіонних ПАР становив 50 – 200 мкг. Відібрану (приготовлену) пробу досліджуваної води (100 мл) переносять у ділильну лійку, приливають 10 мл цитратного буферного розчину, 5 мл 0,1 моль/л розчину хлоридної кислоти, 2 мл розчину бром фенолового синього барвника і 50 мл хлороформу. Одержану суміш обережно збовтують протягом 3 хвилин і залишають до розшарування фаз. Хлороформний екстракт фільтрують крізь паперовий

фільтр, попередньо змочений хлороформом. Перші 5 мл екстракту відкидають, відбираючи необхідний об'єм для фотометрування.

Оптичну густину хлороформного екстракту вимірюють при $\lambda = 416$ нм у кюветах з $l = 3$ см. Вимірювання проводять відносно розчину контрольного дослід, у якому використовують дистильовану воду.

Для знаходження концентрації ПАР будують градуйований графік у координатах $A - c(\text{ПАР})$, готуючи декілька хлороформних екстрактів (відбирають 10; 20; 40; 80 мл стандартного розчину ПАР, розбавляють дистильованою водою до 100 мл і проводять екстракцію за наведеною методикою).

При обчисленні вмісту ПАР у воді враховують об'єм проби досліджуваної води.

Робота 8. Визначення окиснюваності природної води

Окиснюваність води – характеристика якості води, яка показує загальний вміст неорганічних і органічних речовин-відновників, здатних реагувати із реагентами –окисниками (калій перманганат, калій дихромат). Для повного окиснення відновників у воді, створюють певні умови повноти перебігу окисно-відновної реакції (температура, рН, концентрація реагентів). Повна окиснюваність води ще має назву – хімічне споживання кисню (ХСК).

В аналітичній практиці мають застосування два методи визначення окиснюваності води – дихроматний і перманганатний. Перманганатний метод, як більш простий у використанні має ширше застосування, хоча за дихроматним методом досягається більш повне окиснення.

Перманганатний метод (метод Кубеля) заснований на здатності калій перманганату виявляти у сульфатнокислому середовищі властивості сильного окисника, що й покладено в основу окисно-відновного титрування. Цей метод дозволяє визначати до 90 % вмісту відновників у воді.

Окиснюваність води визначається в одиницях мгО / л. За нормативними вимогами ХСК питної води не повинно перевищувати 15 мгО /л, а для води побутового використання – 30 мгО/л.

Реактиви: сульфатна кислота (1 : 3), готують змішуванням 1 об'єму концентрованої (1,84 г/см³) кислоти і 3 об'ємів дистильованої води;

оксалатна кислота, 0,01 н. розчин, готують із фіксаналу або розчиненням наважки 0,6303 г кристалічної оксалатної кислоти в 1 М розчині сульфатної кислоти в мірній колбі місткістю 1 л;

розчин калій перманганату(основний), $c_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) = 0,1$ н. Розчин готують із фіксаналу або за наважкою 3,20 г KMnO_4 . Робочий 0,01 н. розчин готують розбавленням основного. Основний і робочий розчин зберігають у реактивних склянках темного скла. Через декілька днів після приготування встановлюють титр робочого розчину за 0,01 н. розчином оксалатної кислоти.

Методика визначення. У конічну колбу для титрування відміряють 100 мл досліджуваної води, вносять декілька скляних капілярів (для рівномірного кипіння), приливають 5 мл сульфатної кислоти (1 : 3) і 10 мл 0,01 н. розчину калій перманганату. Для зменшення випаровування колбу накривають лійкою і ставлять на електроплитку. Суміш у колбі кип'ятять рівно 10 хв. від початку кипіння. До гарячого (90 - 80⁰ С) розчину приливають відміряні піпеткою 10 мл 0,01 н. оксалатної кислоти. Знебарвлений гарячий розчин, який містить надлишкову кількість оксалатної кислоти, титрують 0,01 н. розчином калій перманганату до стійкого слабо-рожевого забарвлення.

Виконують титрування трьох проб. Середнє арифметичне трьох вимірювань є результатом титрування.

Одночасно виконують порівняльний дослід із 100 мл дистильованої води, яку обробляють так, як і досліджувану воду. Витрати розчину калій перманганату на титрування дистильованої води не повинні перевищувати 0,3 мл.

Величина окиснюваності води (мг О/л) розраховується за формулою:

$$OB = (V_1 - V_2) \cdot 0,01 \cdot 8 \cdot 1000 / V_3, \text{ мг О/л,}$$

де V_1 – об’єм робочого розчину калій перманганату, витрачений на титрування досліджуваної води, мл;

V_2 – об’єм робочого розчину калій перманганату, витрачений на титрування дистильованої води, мл;

V_3 - об’єм проби досліджуваної води, мл;

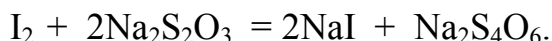
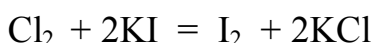
8 - молярна маса еквівалента кисню, г /моль.

Робота 9. Визначення хлору у воді

Вміст молекулярного хлору та його сполук (гіпохлорити, хлораміни) у питній воді та поверхневих водах є наслідком її дезінфекції хлоруванням, а також попадання промислових стоків. У практиці хімічного аналізу хлор і його сполуки окисної дії називають як ”активний хлор”.

Для аналітичного визначення „активного хлору” застосовують титриметричний метод – йодометрію.

Аналіз ґрунтується на взаємодії:



Кількість йоду, що утворюється, еквівалентна кількості хлору у воді. Йод титрують розчином натрій тіосульфату у присутності індикатора - крохмалю.

Точність визначення хлору методом йодометрії залежить від вмісту великої кількості органічних сполук.

Реактиви: розчин натрій тіосульфату, $c_{\text{екв}} (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01\text{н.};$

KI кристалічний;

ацетатна кислота, концентрована (льодяна);

розчин крохмалю, $\omega = 0,5\%$

Методика визначення. У конічну колбу відбирають 500 – 1000 мл води, відповідно до концентрації „вільного хлору” 10 – 1 мг/мл. До проби води додають 5 мл льодяної ацетатної кислоти і приблизно 1 г кристалічного калій йодиду. Одержаний розчин жовтого кольору повільно титрують (на білому фоні) розчином натрій тіосульфату до утворення світло-жовтого забарвлення. Потім у розчин додають 1 – 2 мл розчину крохмалю, що викликає інтенсивно-синє забарвлення. Далі повільно продовжують титрування до зникнення синього забарвлення.

Таким же чином проводять контрольне титрування дистильованої води.

Вміст „активного хлору” (мг/л) обчислюють за формулою:

$$c_x = (V_1 - V_2) \cdot c_{\text{екв}} \cdot M_E \cdot 1000 / V,$$

де c_x – концентрація хлору, мг/л;

V_1 – об’єм робочого розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, витраченого на титрування проби води, мл;

V_2 - об’єм робочого розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, витраченого на титрування у контрольному досліді, мл;

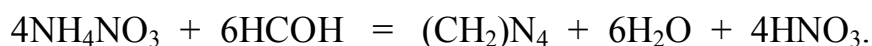
V – об’єм проби води, мл;

$c_{\text{екв}}$ – молярна концентрація еквівалентів $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, моль/л;

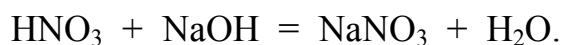
M_E – молярна маса еквівалента хлору, 35,5 г/моль.

Робота 10. Визначення Нітрогену у мінеральних добривах

Методика цієї роботи дозволяє визначати вміст Нітрогену у амоніачних добривах методом титриметричного аналізу і полягає в тому, що амоніачний Нітроген при взаємодії у розчині з формальдегідом утворює органічну сполуку – гексаметилентетраамін $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$. Внаслідок реакції утворюється мінеральна кислота, кількість якої еквівалентна амоніачному Нітрогену:



Утворену кислоту відтитровують робочим розчином натрій гідроксиду:



Реактиви: розчин натрій гідроксиду, $c(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/л;

водний розчин формальдегіду, $\omega = 25\%$;

індикатори метиловий червоний, фенолфталеїн

Методика визначення. Зразок мінерального добрива (амоніачної селітри, амоній сульфату, амофосу) висушують у фарфоровій чашці до сталої маси і беруть наважку 1 – 2 г (з точністю 0,01 г). Наважку добрива переносять у хімічний стакан і розчиняють у 100 мл дистильованої води. Одержаний розчин кількісно переносять у мірну колбу на 250 мл і доводять дистильованою водою до мітки. Якщо розчин містить нерозчинну речовину, його попередньо фільтрують.

Піпеткою відбирають 15 мл розчину міндобрива і переносять у колбу для титрування. В іншу колбу для титрування відбирають мірним циліндром 15 мл розчину формальдегіду. В кожну колбу додають по 3 краплі розчину індикатора метилового червоного. Якщо розчини мають кислу реакцію, їх нейтралізують розчином натрій гідроксиду. Після цього розчин формальдегіду влива-

ють до розчину міндобрива. Внаслідок хімічної реакції утворюється кисле середовище і реакційна суміш забарвлюється у червоний колір.

Одержану суміш титрують розчином натрій гідроксиду у присутності індикатора фенолфталеїн до появи світло-рожевого забарвлення. Титрування виконують декілька разів. Як результат вимірювання записують середнє значення трьох найбільш близьких значень об'єму титранта.

За результатами аналізу обчислюють вміст нітрогену у міндобриві як масову частку N (%):

$$\omega(N) = M(N) c(\text{NaOH}) V(\text{NaOH}) V_{\text{к}} 100\% / 1000 V_{\text{а}} m(\text{добрива}),$$

де $M(N)$ – молярна маса Нітрогену, г/моль;

$c(\text{NaOH})$ – молярна концентрація еквівалента речовини натрій гідроксид, моль/л;

$V(\text{NaOH})$ – результат титрування, середнє значення об'єму розчину NaOH, мл;

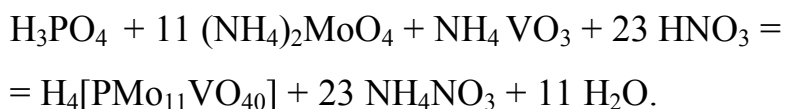
$V_{\text{к}}$ – об'єм розчину зразка добрива (об'єм колби), мл;

$V_{\text{а}}$ – об'єм аліквоти для одного титрування, мл;

m (добрива) – наважка амоніачного добрива, г.

Робота 11. Визначення P_2O_5 у суперфосфаті

Метод визначення ґрунтується на реакції переведення ортофосфатів у фосфорномолібденованадієву гетерополікислоту, яка забарвлює розчини в інтенсивно-жовтий колір. Реакція відбувається за схемою:



Гетерополікислота, яка є аналітичною формою, містить Фосфор у співвідношенні з Молібденом і Вольфрамом - $\text{P} : \text{V} : \text{Mo} = 1 : 1 : 11$. Вихід аналітичної форми залежить від рН середовища, концентрації вихідних реагентів та часу взаємодії.

Метод визначення – фотометрія водних розчинів у середовищі нітратної кислоти при $\lambda = 440$ нм відносно розчину порівняння.

Реактиви: нітратна кислота, $c(\text{HNO}_3) = 2$ моль/л;

хлоридна кислота, $\omega(\text{HCl}) = 20\%$;

розчин амоній метаванадату, $\omega(\text{NH}_4\text{VO}_3) = 0,25\%$. Наважку 1,25 г NH_4VO_3 (х.ч.) розчиняють у 250 мл гарячої дистильованої води і додають 50 мл розчину HNO_3 . Після охолодження розчин переносять у мірну колбу на 500 мл, доливають дистильовану воду до мітки і ретельно перемішують;

розчин амоній молібдату, $\omega(\text{NH}_4)\text{MoO}_4 = 5\%$. Наважку 25,0 г $(\text{NH}_4)\text{MoO}_4$ (або еквівалентну кількість $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) розчиняють у 200 мл гарячої дистильованої води, додають 20 мл розчину нітратної кислоти і після охолодження розбавляють водою у мірній колбі на 500 мл. Якщо необхідно, розчин фільтрують;

молібденованадієвий реагент на фосфат-йон. Змішують однакові об'єми розчинів нітратної кислоти, амоній метаванадату, амоній молібдату у зазначеній послідовності. Приготовлений розчин зберігають у склянці темного скла;

стандартний розчин KH_2PO_4 , $c(\text{P}_2\text{O}_5) = 0,2$ мг/мл. Наважку 0,3831г KH_2PO_4 (х. ч.) кількісно переносять у мірну колбу місткістю 1000 мл, розчиняють у 100 мл дистильованої води, додають 50 мл розчину нітратної кислоти, доливають до мітки водою і ретельно перемішують.

Методика визначення. Фотометричний аналіз виконують за методом побудови градуювального графіку. Для побудови градуювального графіку готують розчини із вмістом P_2O_5 (мг/мл): 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,06; Для цього у мірні колби місткістю 50 мл відбирають за допомогою бюретки або градуйованої піпетки 2,5; 5,0; 7,5; 10; 15 мл стандартного розчину KH_2PO_4 , додають у кожну колбу по 25 мл молібденованадієвого реагенту, доливають дистильовану воду до мітки і перемішують.

Через 30 хвилин вимірюють оптичну густину приготуваних розчинів при $\lambda = 440$ нм, $l = 1$ см. Як розчин порівняння готують розчин із вмістом P_2O_5 0,01 мг/мл. Оптичну густину (A) визначають як середнє значення трьох вимірювань одного розчину.

За результатами фотометричного вимірювання будують графік у координатах $A - c(P_2O_5)$.

Для фотометричного аналізу суперфосфат переводять у розчин. Наважку гранульованого суперфосфату масою 0,8 – 1 г (з точністю до 0,0002 г) кількісно переносять у хімічний стакан місткістю 250 мл, змочують 10 мл води, додають 30 мл розчину HCl і доливають ще 10 мл води. Стакан накривають годинниковим склом, нагрівають на електроплитці до кипіння і кип'ятять повільно протягом 30 хвилин. Об'єм розчину підтримують обережно доливаючи дистильовану воду.

Розчин трохи охолоджують і кількісно переносять у мірну колбу місткістю 250 мл, ретельно змиваючи водою стінки стакана. Розчин у колбі доливають водою до мітки, перемішують і фільтрують в іншу колбу крізь фільтр „синя стрічка”, відкидаючи перші порції фільтрату.

Аліквоту фільтрату об'ємом 5 мл переносять у мірну колбу місткістю 50 мл, доливають 10 мл води, 25 мл молібденованадієвого реактиву, доливають водою до мітки і перемішують.

Через 30 хвилин вимірюють оптичну густину одержаного розчину за тих же умов, що і стандартні розчини.

Вміст P_2O_5 у суперфосфаті обчислюють за формулою:

$$\omega(P_2O_5) = a \cdot 50 \cdot 250 \cdot 100\% / m \cdot 5 \cdot 1000,$$

де a – концентрація P_2O_5 за градуировальним графіком, мг/мл;

m – наважка суперфосфату, г;

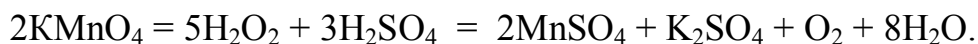
50 – об'єм мірної колби, мл;

5 – об'єм аліквоти розчину суперфосфату, мл

Робота 12. Визначення H_2O_2 у пергідролі

Вміст H_2O_2 у водних розчинах з часом змінюється внаслідок реакції розкладу: $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$.

Для встановлення вмісту гідроген пероксиду у водних розчинах, зокрема у пергідролі, використовують метод перманганатометрії. Під час титрування у кислому середовищі відбувається окисно-відновна реакція:



Реактиви: пергідроль (30% -ний розчин H_2O_2); робочий розчин $KMnO_4$,
 $c_{\text{екв}}(KMnO_4) = 0,05$ н.; сульфатна кислота (1 : 4).

Методика визначення. На аналітичних терезах у скляному бюксі з пришліфованою кришкою беруть наважку близько 0,5 г пергідролі з точністю до 0,0002 г. Наважку переносять у мірну колбу місткістю 100 мл, доводять дистильованою водою до мітки і перемішують.

Аналітичною піпеткою відбирають 15,00 мл приготовленого розчину H_2O_2 і переносять у колбу для титрування. До розчину додають 10 мл сульфатної кислоти і титрують його робочим розчином $KMnO_4$. Точку еквівалентності встановлюють за появою слабо рожевого забарвлення. Титрування виконують 3 рази. За результатами титрування обчислюють середнє арифметичне тих значень, які не відрізняються більше ніж на 0,1 мл.

Вміст H_2O_2 у пергідролі обчислюють за формулою:

$$\omega(H_2O_2) = c_{\text{екв}}(KMnO_4) \cdot V_T \cdot V_K \cdot M_E(H_2O_2) \cdot 100\% / 15 \cdot 1000 \cdot m,$$

де - V_T - результат титрування, мл;

V_K - об'єм мірної колби, мл;

$M_E(H_2O_2)$ - молярна маса еквівалента, 0,5М (H_2O_2);

m - наважка пергідролі, г;

15 - об'єм аліквоти, мл;

Додатки

Таблиця 1. Коефіцієнти Стьюдента $t_{P,n}$

n	P				
	0,75	0,90	0,95	0,98	0,99
2	2,41	6,31	12,71	31,82	63,66
3	1,60	2,92	4,30	6,97	9,92
4	1,42	2,35	3,18	4,54	5,84
5	1,34	2,13	2,78	3,75	4,60
6	1,30	2,01	2,57	3,37	4,03
7	1,27	1,94	2,45	3,14	3,71
8	1,25	1,89	2,36	3,00	3,50
9	1,24	1,86	2,31	2,90	3,36
10	1,23	1,83	2,26	2,82	3,25
11	1,22	1,81	2,23	2,76	3,17
12	1,21	1,80	2,20	2,72	3,11
13	1,21	1,78	2,18	2,68	3,05
14	1,20	1,77	2,16	2,65	3,01
15	1,20	1,76	2,14	2,62	2,98
20	1,18	1,73	2,09	2,53	2,85
30	1,17	1,70	2,04	2,46	2,75

Таблиця 2. Значення Q –критерію

n	P			n	P		
	0,90	0,95	0,99		0,90	0,95	0,99
3	0,89	0,94	0,99	7	0,43	0,51	0,64
4	0,68	0,77	0,89	8	0,40	0,48	0,58
5	0,56	0,64	0,76	9	0,37	0,46	0,53
6	0,48	0,56	0,70	10	0,34	0,44	0,48

Таблиця 3. Значення гравіметричного фактору F

Речовина, яку визна- чають	Гравіметрична форма речовини	F	Речовина, яку визначають	Гравіметрична Форма речовини	F
Ag	AgCl	0,7526	Mg	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,2184
Al	Al ₂ O ₃	0,5293	Ni	Ni(C ₄ H ₇ N ₂ O ₂) ₂	0,2042
Ba	BaSO ₄	0,5884	Fe	Fe ₂ O ₃	0,6994
Ca	CaCO ₃	0,4004	S	BaSO ₄	0,1373
Ca	CaO	0,7147	Si	SiO ₂	0,4667

Таблиця 4. Характеристики кислотно-основних індикаторів

Індикатор	pT	Інтервал pH переходу забарвлення	Масова частка у розчині, %	Розчинник
Метилловий зелений		0,1 - 2,0 жовте – зеленее	0,05	Вода
Метилловий оранжевий (метилоранж)	4	3,1 – 4,4 червоне – жовте	0,1	Вода
Метилловий червоний (метилрот)	5	4,4 – 6,2 червоне – жовте	0,1	60% етанол
Лакмоїд				
Феноловий Червоний (фенол рот)	7	6,4 – 8,0 жовте – червоне	0,1	20% етанол
Фенолфталеїн	9	8,2 – 10,0 безбарвне - мали- нове	0,1	60% етанол

Таблиця 5. Густина розчинів кислот і основ, $t = 20^{\circ}\text{C}$

Масова частка речовини, %	Густина розчинів, г/см^3				
	H_2SO_4	HNO_3	HCl	NaOH	NH_3
2	1,012	1,009	1,008	1,021	0,990
4	1,025	1,020	1,018	1,043	0,981
6	1,038	1,031	1,023	1,065	0,973
8	1,052	1,043	1,038	1,087	0,965
10	1,066	1,054	1,047	1,109	0,958
12	1,080	1,066	1,057	1,131	0,950
14	1,095	1,078	1,069	1,153	0,943
16	1,109	1,090	1,078	1,175	0,936
18	1,124	1,103	1,088	1,197	0,930
20	1,139	1,115	1,098	1,219	0,923
22	1,155	1,128	1,108	1,241	0,916
24	1,170	1,140	1,119	1,263	0,910
26	1,186	1,153	1,129	1,285	0,904
28	1,202	1,167	1,139	1,306	0,898
30	1,219	1,180	1,149	1,328	0,892
32	1,235	1,193	1,159	1,349	0,886
34	1,252	1,207	1,169	1,370	
36	1,268	1,221	1,179	1,390	
38	1,286	1,234	1,189	1,410	
40	1,303	1,246	1,198	1,430	
42	1,321	1,259		1,449	
44	1,337	1,272		1,469	
46	1,357	1,285		1,487	
48	1,376	1,298		1,507	
50	1,395	1,310		1,525	
54	1,435	1,334		1,543	
58	1,477	1,356			
62	1,520	1,377			
66	1,565	1,396			
70	1,611	1,413			
74	1,657	1,430			
78	1,704	1,445			
82	1,749	1,459			
90	1,814	1,483			
94	1,831	1,491			
98	1,836	1,501			
100	1,841	1,513			

Таблиця 6. Фізико-хімічні величини і одиниці СІ

Величини	Одиниці СІ (несистемні)
Атомна маса (відносна) A_r	атомна одиниця маси, а.о.м.
Густина ρ	кілограм на кубічний метр, кг/м^3 , (г/см^3)
Довжина l	метр, м
Довжина хвилі λ	метр, м
Електричний потенціал φ	вольт, В
Електричний опір R	ом, Ом
Електрорушійна сила ΔE	вольт, В
Кількість речовини n, ν	моль, моль
Кількість теплоти Q	джоуль, Дж
Маса m	кілограм, кг
Масова частка ω	-
Масова концентрація ρ	кілограм на кубічний метр, кг/м^3 , (г/мл)
Молекулярна маса(відносна) M_r	атомна одиниця маси, а.о.м.
Молярна концентрація c	моль на кубічний метр, моль/м^3 , (моль/л)
Молярна маса M	кілограм на моль, кг/моль , (г/моль)
Молярний об'єм V_M	-
Об'єм V	кубічний метр, м^3 , (л)
Окисно-відновний потенціал E	вольт, В
Температура термодинамічна T	кельвін, К
Температура Цельсія t	градус Цельсія, $^{\circ}\text{C}$
Тиск p	паскаль, Па
Час τ	секунда, с

Список використаної та рекомендованої літератури

1. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. – М.: Высшая школа, 1989. – 320, 384 с.
2. Вступ до хімічної номенклатури. Для викладачів і вчителів хімії та учнів середніх навчальних закладів (Білодід О.І., Голуб О.А., Корнілов М.Ю. та інші). – К.: Школяр, 1997. – 48 с.
3. Корнілов М.Ю., Білодід О.І., Голуб О.А. Термінологічний посібник з хімії. – К.: ІЗМН, 1996. -256 с.
4. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. М.: Высшая школа, 1991. -256 с.
5. Логинов Н.Я., Воскресенский А.Г., Солодкин И.С. Аналитическая химия. – М.: Просвещение, 1979. – 480 с.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 360 с.
7. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Калабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища. Підручник. – К.: Либідь, 1996. - 304 с.
8. Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред. О.М. Петрухина.- М.: Химия, 1987. – 248 с.
9. Основы аналитической химии. Под ред. Ю.А. Золотова. В 2 кн. – М.: Высшая школа, 1999. – 351, 494 с.
10. Сегеда А.С. Лабораторний практикум з аналітичної хімії. – К.: ЦУЛ. Фіто-соціоцентр, 2004. – 280 с.