
ШЕВРЯКОВ М.В., РЯБІНІНА Г.О., ПОПОВИЧ Т.А.

ПРАКТИКУМ З АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

Кількісний аналіз
органічних та неорганічних речовин



**М.В. Шевряков,
Г.О. Рябініна, Т.А. Попович**

**ПРАКТИКУМ
З АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ
КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ НЕОРГАНІЧНИХ
ТА ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН**

Навчальний посібник
для студентів хімічних та фармацевтичних
спеціальностей закладів вищої освіти

Видання 2-е доповнене та перероблене

ОЛДІП ЛЮБ

2020

УДК 543(076)
ШЗ7

Рецензенти:

Суховєєв В.В., доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри хімії Ніжинського державного університету імені Миколи Гоголя

Міщенко Г.В., доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри хімії, екології та безпеки життєдіяльності Херсонського національного технічного університету

*Рекомендовано до друку Вченою радою
Херсонського державного університету в якості навчального посібника
для студентів закладів вищої освіти спеціальностей
«Хімія», «Фармація, промислова фармація»
медичного факультету денної та заочної форм навчання
(від 20 грудня 2019 р., протокол № 6)*

Шевряков М.В.

ШЗ7 Практикум з аналітичної хімії. Кількісний аналіз неорганічних та органічних речовин : навч. посіб. для студентів хімічних та фармацевтичних спеціальностей закладів вищої освіти. Вид. 2-е доп. та пер. / М.В. Шевряков, Г.О. Рябініна, Т.А. Попович. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2020. – 304 с.

ISBN 978-966-289-340-3

Практикум включає лабораторні роботи з кількісного аналізу неорганічних та органічних речовин, інформацію про лабораторну техніку та прийоми роботи в лабораторії аналітичної хімії. Представлено 65 лабораторних робіт з гравіметричного аналізу, титриметричних методів аналізу, оптичних, електрохімічних, хроматографічних методів. Наводяться запитання для самоперевірки знань студентів та контрольні запитання до кожного розділу практикуму.

Для студентів хімічних та фармацевтичних спеціальностей вищих навчальних закладів.

УДК 543(076)

ISBN 978-966-289-340-3

© Шевряков М.В., 2020
© Рябініна Г.О., 2020
© Попович Т.А., 2020

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	9
1. ЛАБОРАТОРНА ТЕХНІКА АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ	10
1.1. Лабораторне обладнання	11
1.2. Прилади та пристрої	20
1.3. Прийоми роботи у лабораторії	28
2. ГРАВИМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ	39
Лабораторна робота 1 <i>Визначення вмісту сульфат-іонів у досліджуваному розчині гравіметричним методом</i>	42
3. ТИТРИМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	46
3.1. Кислотно-основне титрування (метод нейтралізації)	46
Лабораторна робота 2 <i>Приготування та стандартизація робочого розчину хлоридної кислоти</i>	48
Лабораторна робота 3 <i>Контрольне визначення лугу</i>	52
Лабораторна робота 4 <i>Контрольне визначення оцтової кислоти</i>	53
Лабораторна робота 5 <i>Контрольне визначення масових часток NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ у сухій суміші</i>	55
3.2. Методи окисно-відновного титрування (редоксиметрія)	60
3.2.1. Перманганатометрія	61
Лабораторна робота 6 <i>Приготування та стандартизація робочого розчину KMnO₄</i>	62
Лабораторна робота 7 <i>Перманганатометричне визначення вмісту солі Мора в технічному продукті</i>	66
Лабораторна робота 8 <i>Перманганатометричне визначення гідроген пероксиду в медичному препараті</i>	68

Лабораторна робота 9 <i>Перманганатометричне визначення вмісту NaNO_2 або KNO_2 у технічному продукті</i>	70
3.2.2. Йодоμεстрія	72
Лабораторна робота 10 <i>Приготування та стандартизація робочого розчину натрій тіосульфату</i>	74
Лабораторна робота 11 <i>Йодоμεтричне визначення $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ у технічному продукті</i>	78
Лабораторна робота 12 <i>Йодоμεтричне визначення Na_2SO_3 у технічному продукті</i>	80
Лабораторна робота 13 <i>Кількісне визначення розчиненого у природній воді кисню за методом Вінклера</i>	82
3.2.3. Церіметрія	86
Лабораторна робота 14 <i>Приготування та стандартизація робочого розчину церій(IV) сульфату</i>	87
Лабораторна робота 15 <i>Кількісне визначення вмісту аскорбінової кислоти у фармацевтичному препараті церіметричним методом</i>	89
Лабораторна робота 16 <i>Кількісне визначення $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в технічному продукті церіметричним методом</i>	91
3.2.4. Йодхлориметрія	94
Лабораторна робота 17 <i>Приготування та стандартизація робочого розчину йод(I) хлориду</i>	96
Лабораторна робота 18 <i>Визначення масової частки фенізону у фармацевтичному препараті</i>	98
3.2.5. Хроматометрія	100
Лабораторна робота 19 <i>Приготування робочого титрованого розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$</i>	101
Лабораторна робота 20 <i>Визначення масової частки гідрохінону в технічному продукті</i>	102
3.3. Титриметричні методи осадження	105
Аргентометрія	105
Лабораторна робота 21	
1. Приготування та стандартизація робочого розчину аргентум(I) нітрату	106
2. Приготування та стандартизація робочого розчину амоній роданіду	108

Лабораторна робота 22	
1. Аргентометричне визначення хлоридів і бромідів за методом Мора . . .	111
2. Роданометричне визначення галогенідів за методом Фольгарда . . .	113
3.4. Комплексонометричне титрування (хелатометрія) . . .	115
3.4.1. Трилонометрія . . .	117
Лабораторна робота 23	
1. Визначення жорсткості води методом комплексонометричного титрування . . .	117
2. Визначення загальної жорсткості води . . .	121
Лабораторна робота 24	
Визначення масової частки магній сульфату у технічному продукті . . .	122
Лабораторна робота 25	
Комплексонометричне визначення сульфід-іонів у розчині . . .	123
Лабораторна робота 26	
Комплексонометричне визначення вмісту йонів Ca^{2+} та Mg^{2+} у природних водах . . .	126
Лабораторна робота 27	
Комплексонометричне визначення вмісту Бісмуту у фармацевтичному препараті . . .	130
Лабораторна робота 28	
Комплексонометричне визначення йонів Co^{2+} у розчинах . . .	135
3.4.2. Меркуриметрія . . .	137
Лабораторна робота 29	
Приготування та стандартизація робочого розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. . .	138
Лабораторна робота 30	
Визначення хлорид-іонів у воді з різних джерел меркуриметричним титруванням . . .	140
4. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ . . .	142
4.1. Оптичні методи аналізу . . .	142
4.1.1. Фотоколориметрія . . .	143
Лабораторна робота 31	
Фотоколориметричне визначення загального вмісту Феруму(II) і Феруму(III) у воді . . .	145
Лабораторна робота 32	
Кількісне визначення йонів Al^{3+} у розчинах фотометричним методом . . .	147
Лабораторна робота 33	
Кількісне визначення у розчинах загального вмісту Sn^{2+} та $\text{Sn}(\text{IV})$ колориметричним методом . . .	149

Лабораторна робота 34 Кількісне визначення $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ у технічному продукті фотоколориметричним методом	152
Лабораторна робота 35 Кількісне визначення ZnO у фармацевтичному препараті фотометричним методом	154
Лабораторна робота 36 Кількісне визначення у розчинах сумарного вмісту йонів Sb^{3+} та $Sb(V)$ фотометричним методом	157
Лабораторна робота 37 Кількісне визначення $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ у технічному продукті фотометричним методом	160
Лабораторна робота 38 Кількісне визначення титану діоксиду у білій глині колориметричним методом	162
Лабораторна робота 39 Визначення вмісту SiO_2 та силікатів у фармацевтичному препараті фотометричним методом	164
Лабораторна робота 40 Кількісне визначення хроматів і дихроматів у розчинах фотометричним методом	167
Лабораторна робота 41 Кількісне визначення Мангану у піролюзиті фотометричним методом	169
Лабораторна робота 42 Фотометричне визначення вмісту метанолу у водних розчинах	172
Лабораторна робота 43 Визначення нітратів у різних об'єктах колориметричним методом	177
Лабораторна робота 44 Фотоколориметричне визначення фосфатів у природних водах	181
Лабораторна робота 45 Спектрофотометричне визначення у розчинні суміші барвників кристалічного фіолетового та діамантового зеленого	183
Лабораторна робота 46 Фотометричне визначення в розчині 8-оксихіноліну	185
Лабораторна робота 47 Фотоколориметричне визначення загального вмісту Іоду в біологічному матеріалі	188
Лабораторна робота 48 Кількісне визначення домішок сполук Феруму в технічних препаратах фосфатів фотоколориметричним методом	190
Лабораторна робота 49 Кількісне визначення амоніаку та солі амонію у природних водах фотометричним фенол-гіпохлоритним методом	193

Лабораторна робота 50 Кількісне визначення резорцину у фармацевтичному препараті фотометричним методом	196
Лабораторна робота 51 Кількісне визначення озону в повітрі фотометричним методом	199
4.1.2. Рефрактометричний аналіз	202
Лабораторна робота 52 Визначення концентрації етанолу у водних розчинах рефрактометричним методом	205
Лабораторна робота 53 Визначення концентрації глюкози у водних розчинах рефрактометричним методом	206
4.1.3. Поляриметричний аналіз	207
Лабораторна робота 54 Кількісне визначення вмісту аскорбінової кислоти у лікарських препаратах поляриметричним методом	211
Лабораторна робота 55 Кількісне визначення вмісту глюкози і фруктози в меді поляриметричним методом	212
4.1.4. Люмінесцентний аналіз	214
Лабораторна робота 56 Визначення мікрокількостей йонів Al^{3+} у розчині флуоресцентним методом	219
Лабораторна робота 57 Кількісне визначення тіаміну у фармацевтичному препараті флуорометричним методом	221
Лабораторна робота 58 Визначення рибофлавіну у розчині флуорометричним методом	224
4.2. Потенціометричні методи аналізу	227
Лабораторна робота 59 Визначення рН розчинів потенціометричним методом	229
Лабораторна робота 60 Визначення вмісту у розчині Cu^{2+} -іонів за допомогою йон-селективних електродів	231
4.3. Кондуктометричний аналіз	233
Лабораторна робота 61 Визначення вмісту сульфатної та оцтової кислот у суміші методом низькочастотного кондуктометричного титрування	240

4.4. Кулонометричний аналіз	242
Лабораторна робота 62	
Кількісне визначення дихромат-іонів у розчині методом	
кулонометричного титрування.	243
4.5. Хроматографічні методи аналізу	245
Лабораторна робота 63	
Розділення суміші барвників кристалічного	
фіолетового і метиленового синього методом адсорбційної	
хроматографії на колонці.	252
Лабораторна робота 64	
Розділення суміші амінокислот методом паперової хроматографії.	254
Лабораторна робота 65	
Кількісні визначення катіонів Ni^{2+} та Co^{2+} при їх сумісній присутності	
у розчині із застосуванням йоннообмінної хроматографії.	256
5. Запитання та вправи	261
5.1. Запитання та вправи з гравіметричного аналізу	261
5.2. Запитання та вправи з титриметричних	
методів аналізу	262
5.3. Запитання та вправи з фізико-хімічних	
методів аналізу	265
ДОДАТКИ	268
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА	300

ПЕРЕДМОВА

Пропонований навчальний посібник має на меті якісну підготовку студента до проведення та осмисленого виконання лабораторної роботи з кількісного аналізу.

У практикуму представлені лабораторні роботи з гравіметричного аналізу, титриметричних методів аналізу, а також деякі роботи з фізико-хімічних методів.

Лабораторні роботи з титриметричних методів включають методи кислотно-основного титрування, перманганатометрію, цериметрію, йодхлориметрію, хроматометрію, йодометрію, аргентометрію, роданометрію, меркуриметрію, комплексонометричні визначення.

Серед фізико-хімічних методів наводяться роботи з колориметрії, спектрофотометрії, люмінесцентного аналізу, рефрактометрії, поляриметриї, потенціометрії, кулонометрії, хроматографії.

Кожній лабораторній роботі передують теоретичне обґрунтування даного метода дослідження. Детально розглядається хід виконання аналізу, наводяться відповідні формули для розрахунків.

Для закріплення отриманих знань і навичок представлено перелік запитань та вправ з гравіметричного, титриметричних та фізико-хімічних методів дослідження.

Деякі лабораторні роботи мають екологічну спрямованість. Так, студентам пропонується дослідити якість природних і технологічних вод даного регіону. В інших роботах передбачається визначити вміст основного продукту і кількість домішок у заводських хімічних препаратах, лікарських препаратах, природних мінералах.

У посібнику використана сучасна міжнародна система фізичних величин та їх одиниць, номенклатура і класифікація хімічних речовин, хімічна термінологія.

Окремою частиною представлено обладнання та прилади для виконання кількісного аналізу, а також деякі прийоми проведення операцій в аналітичній хімії.

Посібник рекомендується для студентів закладів вищої освіти, перш за все для студентів хімічних та фармацевтичних спеціальностей. Практикум також може бути використаний студентами біологічних та екологічних спеціальностей.

1. ЛАБОРАТОРНА ТЕХНІКА АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

Лабораторія аналітичної хімії оснащується різноманітним лабораторним посудом із скла для проведення хімічних реакцій, нагрівання рідин, посудом для вимірювання об'ємів рідин, пристроїв для фільтрування, бюреток, посудин для зберігання хімічних речовин, електронагрівальних приладів, аналітичних і технічних терез, приладів для колориметричних, потенціометричних, поляриметричних, кулонометричних, флуорометричних та інших вимірювань, хроматографічних колонок, хроматографів, електрофоретичних приладів і багато іншого.

У зв'язку з цим студентам перш за все необхідно познайомитися з цим різноманіттям лабораторного обладнання та його призначенням, а також з прийомами виконання найбільш важливих операцій при здійсненні аналізів.

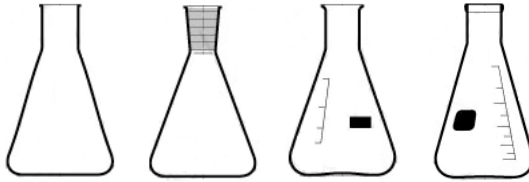
Виходячи з цього, на початку практикуму наводяться малюнки та фотографії лабораторного обладнання та прийоми роботи з приладами і устаткуванням.

Таке знайомство надасть студентам більшої впевненості при практичному застосуванні в аналізі оснащення лабораторії аналітичної хімії.

У першій частині розділу наводяться приклади лабораторного обладнання із скла, у другому – прилади та пристрої заводського виробництва, а в третій – прийоми виконання різних операцій при проведенні аналізів.

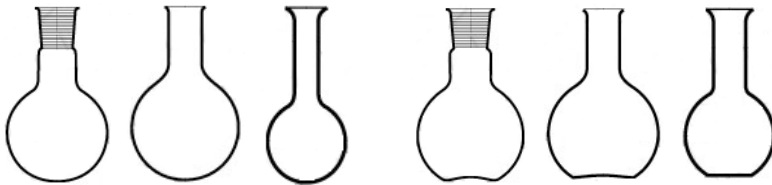
1.1. Лабораторне обладнання

КОЛБИ



конічні (колби Ерленмеєра)

Застосовуються для титрування та інших аналітичних робіт



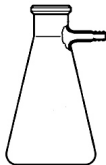
круглодонні

Застосовуються для нагрівання розчинів в різних хімічних процесах

плоскодонні

Застосовуються для різних аналітичних робіт

Колби спеціального призначення



Бунзена

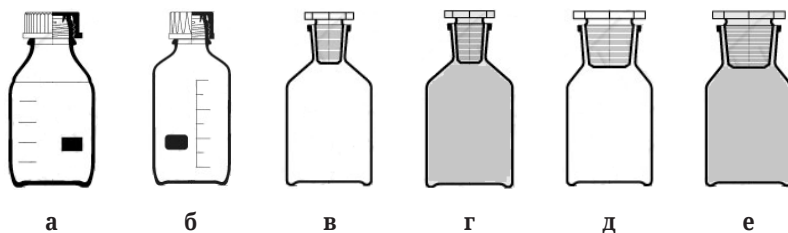
Застосовується для фільтрування у вакуумі



К'ельдаля

Застосовується для спалювання хімічних речовин

СКЛЯНКИ



Склянки

- а), б)** з герметичною кришкою;
- в)** вузькогогорла з притертою пробкою;
- г)** вузькогогорла з темного скла з притертою пробкою;
- д)** широкогорла з притертою пробкою;
- е)** широкогорла з темного скла з притертою пробкою.

Застосовуються для різних аналітичних робіт та зберігання розчинів



Бутиль Вульфа

Застосовується для зберігання та відбору дистильованої води



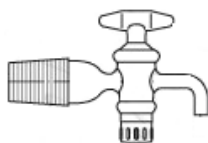
Промивальниця

Застосовується для промивання осадів та ополіскування посуду



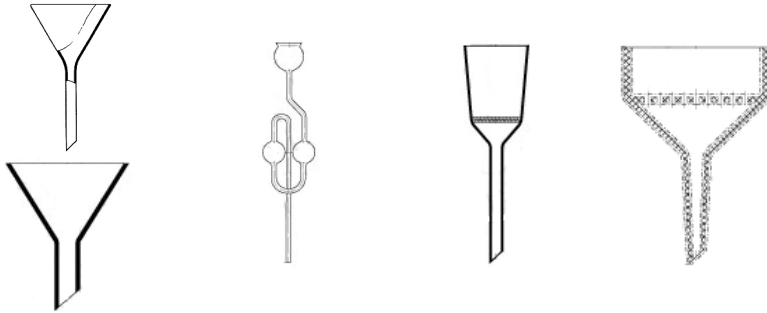
Склянка Дрекслея

Застосовується для очистки та осушення газів



Кран до бутля з дистильованою водою

ЛІЙКИ



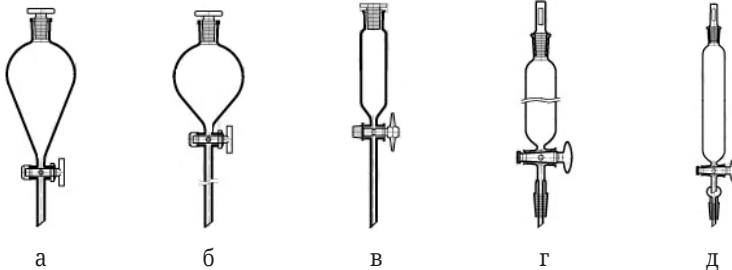
а – лабораторні;
Застосовуються
для переливання
та фільтрування
рідин

б – запобіжна;
Застосовується
як рідинний
клапан при
збиранні різних
лабораторних
приладів, а
також для
введення рідин
у посудину

**в – фільтруюча
з пористим
скляним
фільтром;**

**г – фарфорова
Бюхнера із
пористим
фільтром.**

Застосовуються
для фільтрування рідин
під вакуумом



а

б

в

г

д

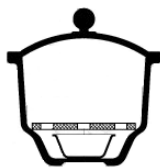
Лійки ділильні:

**а – грушовидна; б – кругла; в, г – циліндричні; д – циліндрична
крапельна; а, б, в, г – застосовуються для розділення двох рідин,
що не змішуються; д (крапельна) – призначена переважно
для введення речовин на дно посудини малими порціями**

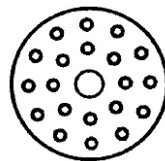
ЕКСИКАТОРИ



вакуумний



звичайний



**Фарфорове дно
ксикатора
з отворами**

Призначені для висушування речовин (вакуумний – під вакуумом) при кімнатній температурі та для зберігання гігроскопічних речовин

ПРОБІРКИ



а

а – біологічна;
б – хімічна круглдонна із розгорнутим краєм;



б



в

в – центрифужна гостродонна;
г – мірна центрифужна («пальчик»)



г

ТИГЛИ



корундовий

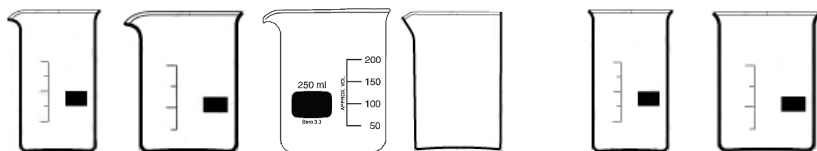


фарфорові



Застосовуються для спалювання та прожарювання речовин при температурах до 1750°C (корундовий) та до 1000°C (фарфорові)

СТАКАНИ

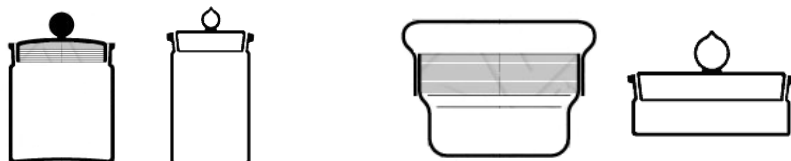


Бехера

хімічні

Призначені для проведення різних аналітичних робіт, приготування розчинів, підігрівання рідин, приблизного вимірювання об'ємів рідин

БЮКСИ



Призначені для зважування та зберігання речовин у ході лабораторних робіт

ЧАШКИ



Чашки скляні

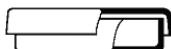
Призначені для проведення різних аналітичних робіт

Ступка фарфорова

Призначена для розтирання та подрібнення різних речовин

Чашки випарювальні фарфорові

Призначені для випарювання різних речовин при температурах до 1000°C



Чашки Петрі



Товкачик
Застосовується для розтирання різних речовин у ступці



Шпатель
Призначений для відбору сипучих речовин



Годинникові скельця

Призначені для зважування речовин, накривання колб та стаканів з метою запобігання попадання пилу та інших забруднень

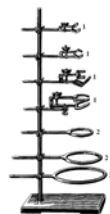
ШТАТИВИ



для пробірок



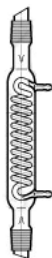
для піпеток



Бунзена

1 – тримачі для бюреток і колб;
2 – кільця

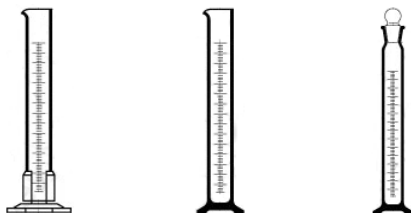
СКЛЯНІ ВОДЯНІ ХОЛОДИЛЬНИКИ



Призначені для конденсації та охолодження парів

МІРНИЙ ПОСУД

Циліндри мірні



Призначені для вимірювання визначеного об'єму рідини

Колби мірні

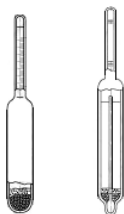


Застосовуються для точного приготування об'єму рідини



Мензурка

Застосовується для приблизного вимірювання об'ємів рідин



Ареометри

Призначені для вимірювання густини рідин



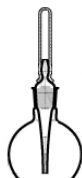
Пікнометр

Застосовується для визначення густини рідин

КРАПЕЛЬНИЦІ



з балоном



з піпеткою



Шустера

Застосовуються для дозування розчинів

ПІПЕТКИ ТА БЮРЕТКИ



а, б



в



Штатив для піпеток

Піпетки:

а, б – градуйовані (а – кінцева, б – некінцева); в – Мора

Застосовуються для точного вимірювання об'ємів рідин



а



б



в

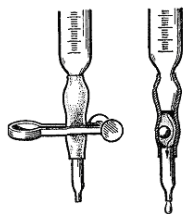
Бюретки: а – із скляним краном; б – із металевим затискачем Мора;

в – зі скляною кулькою



Мікробюретка на 2 см³

1 – мікробюретка; 2 – лійка; 3 – трубка для заповнення бюретки рідиною; 4 – крани; 5 – дерев'яний штатив

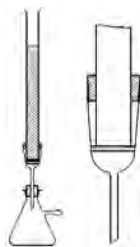


Затискачі для бюреток

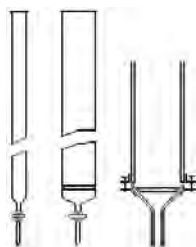


Бюретки: а – з краном; б – із затискачем Мора; в – зі скляною кулькою; г – гумова насадка для бюреток
Застосовуються для процесів титрування

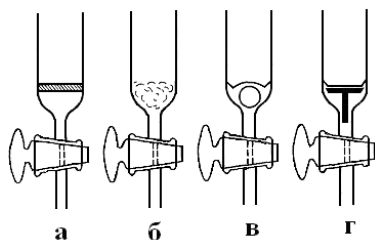
ХРОМАТОГРАФІЧНІ КОЛОНКИ



Хроматографічні колонки



Колонки для проточної хроматографії

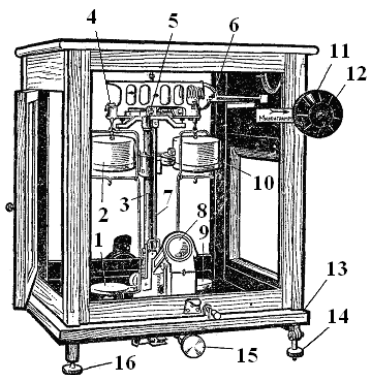


Нижня частина колонки:

а – пластинка з пористого скла; б – грудочка вати; в – скляна кулька з фільтром; г – скляний цвях для мікрофільтрування з фільтром

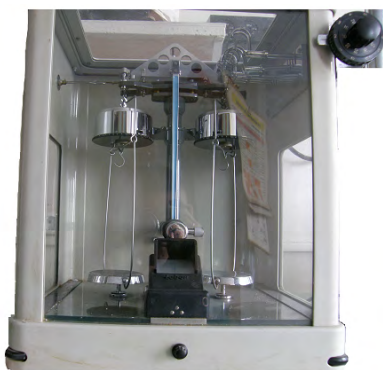
1.2. ПРИЛАДИ ТА ПРИСТРОЇ

ТЕРЕЗИ



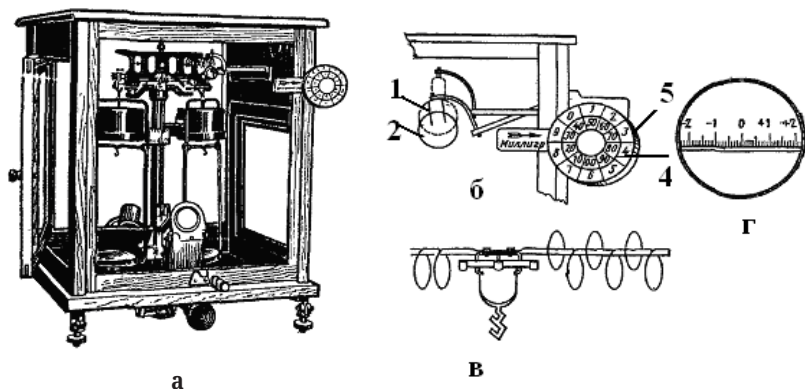
Демпферні терези:

1, 9 – чашки; 2, 10 – демпфери; 3 – колонка; 4 – сідла; 5 – середня призма коромисла; 6 – важелі; 7 – стрілка; 8 – оптична шкала; 11 – великий лімб; 12 – малий лімб; 13 – основа; 14, 16 – регулюючі ніжки; 15 – аретир



Демпферні терези

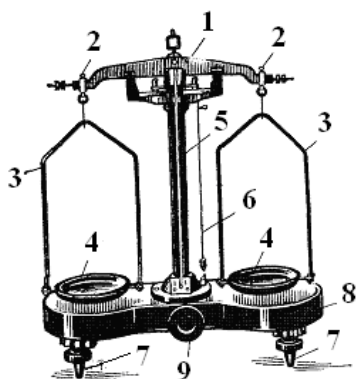
Застосовуються для зважування речовин з точністю до 0,0002 г



Демпферні терези:

- а – терези (загальний вигляд);
- б – механізм для навантаження кільцевих міліграмових важків;
- в – права сережка з металічною планкою (рейтер);
- г – оптична мікروشкала на екрані вайтографа

Застосовуються для зважування речовин з точністю до 0,0002 г



Технохімічні терези:

- 1 – коромисло; 2 – сережки з призмами;
 - 3 – підвіска; 4 – чашки; 5 – стрілка; 6 – підставка;
 - 7 – регулюючі ніжки; 8 – висок; 9 – аретир
- Застосовуються для зважування речовин з точністю до 0,01 г



Торсійні терези

Застосовуються для зважування невеликих кількостей речовин з точністю до 0,001 г

АНАЛІТИЧНІ ВАГИ

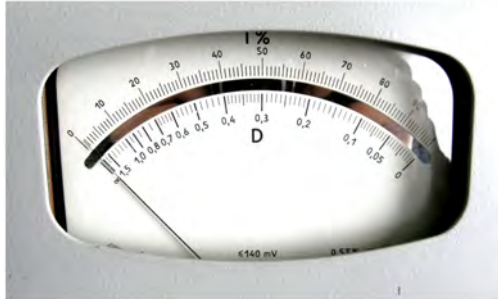


Застосовуються для зважування речовин з точністю до 0,01-0,00001 г

Фотоелектроколориметр КФК-2



Застосовується для визначення оптичної густини розчинів



Шкала фотоелектроколориметра



Ручка вибору світлофільтра



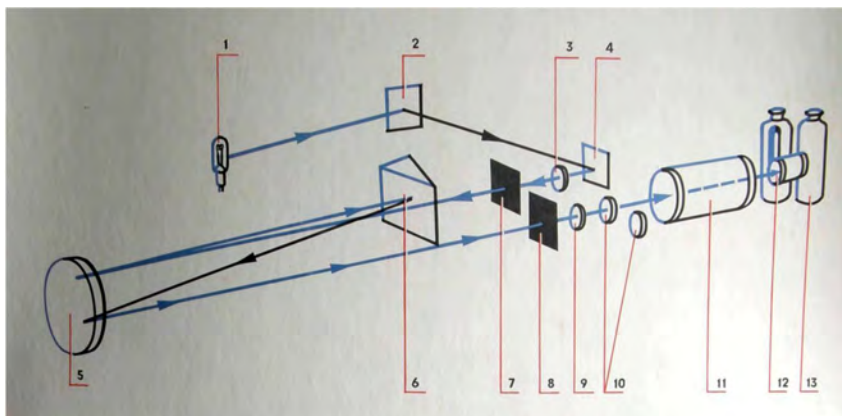
Ручки управління приладом



Лабораторна центрифуга

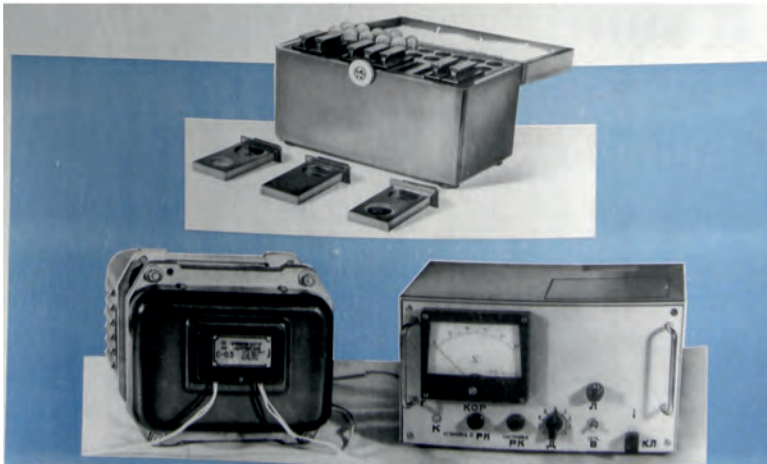
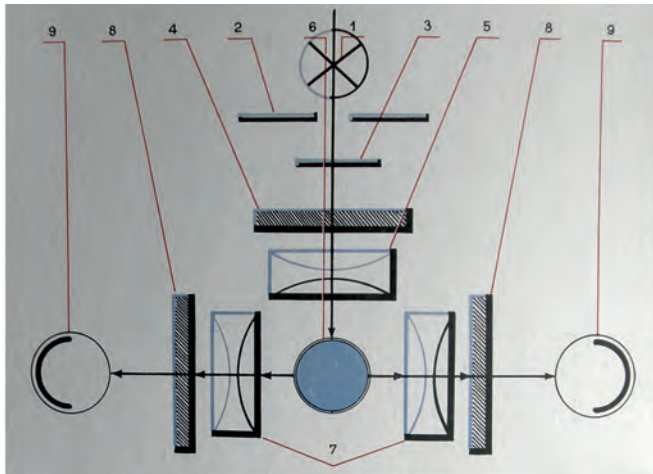
Застосовується для відділення осаду від розчину

СПЕКТРОФОТОМЕТР СФ-16



- 1 – джерело світла; 2 – дзеркальний конденсор; 3, 12 – захисна платівка;
4 – дзеркало; 5 – дзеркальний об'єктив; 6 – диспергуюча призма;
7 – вхідна щілина; 8 – вихідна щілина; 9 – кварцова лінза; 10 – фільтри;
11 – кювета з досліджуваним еталонним розчином; 13 – фотоелемент
- Застосовується для вимірювання світлопоглинання хімічних сполук
у області 200-1000 нм

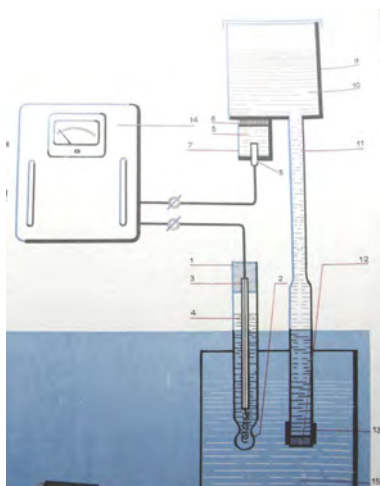
ФЛУОРОМЕТР ЕФ-3 МА



1 – кварцова лампа; 2 – діафрагма; 3 – завіса; 4 – первинний світлофільтр; 5 – кварцова оптика; 6, 7 – пробірка з досліджуваним розчином; 8 – вторинні світлофільтри; 9 – фотоелементи

Застосовується для вимірювання інтенсивності флуоресценції хімічних сполук

ЛАБОРАТОРНИЙ рН-МЕТР ЛПУ-01



- 1 – корпус скляного електрода; 2 – кулька з літєвoгo електроднoгo склa;
3 – платинoвий контакт; 4 – рoзчин у внутрїшнїй порoжнинї склянoгo електрoдa; 5 – корпус хлoр сїбнoгo електрoдa; 6 – сїбнїй контакт;
7 – насичений рoзчин $KCl + AgCl$; 8, 12 – пористa перетинкa;
9 – полїетилeнoвa посудинa; 10 – насичений рoзчин KCl ;
11 – електрoлитїчний контакт; 13 – гвинт; 14 – рН-метр;
15 – рoзчин, щo аналїзується

Застoсoвується для вимїрювaння рН рoзчинїв хїмїчних спoлук

НАГРІВАЛЬНІ ПРИЛАДИ



Водяна баня

Застосовується для
нагрівання розчинів до
 $t=100^{\circ}\text{C}$



Сушильна шафа

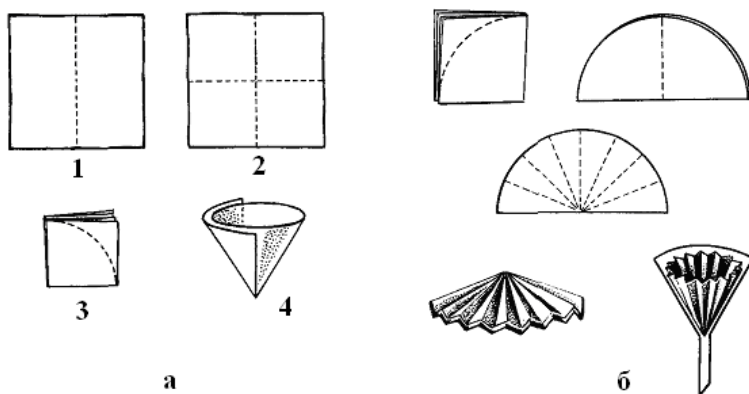
Застосовується для
висушування до
 $t=150^{\circ}\text{C}$



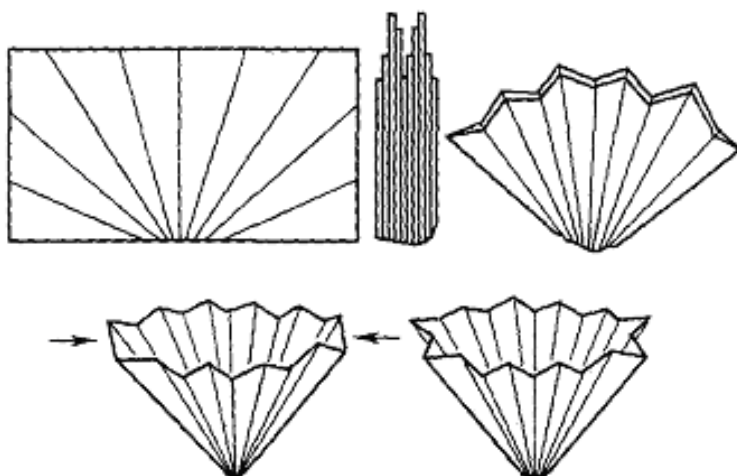
Муфельна піч

Застосовується для
прожарювання
речовин до $t=1000^{\circ}\text{C}$

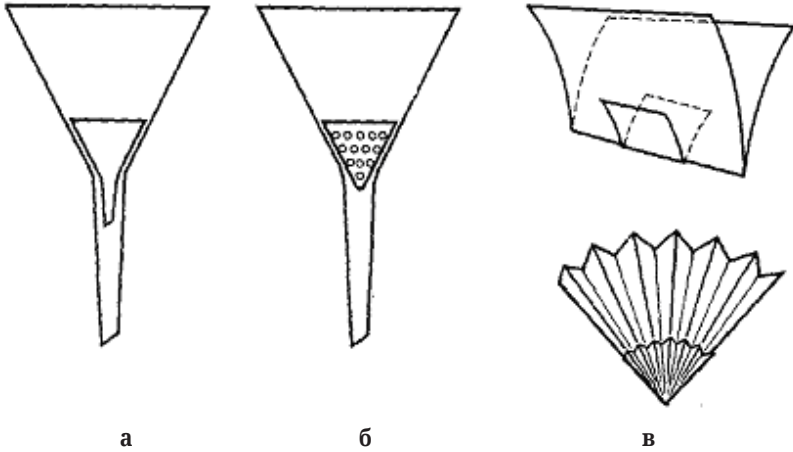
1.3. ПРИЙОМИ РОБОТИ У ЛАБОРАТОРІЇ



Виготовлення фільтра:
а – рівного; б – складчастого

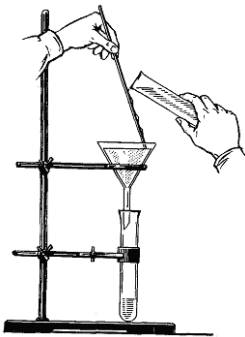


Спосіб виготовлення складчастого фільтра
із прямокутного листка фільтрувального паперу



Заходи застороги проти проривання кінчика фільтра:

- а – маленька лійка;
- б – дірчаста конусоподібна вкладка;
- в – ущільнення кінчика фільтра



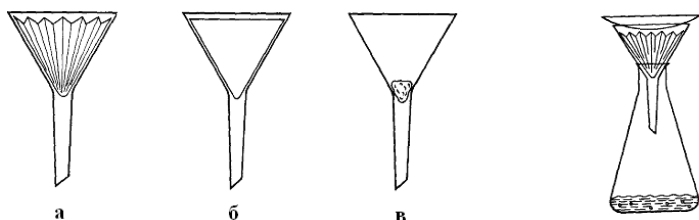
Фільтрування



Перенесення осаду на фільтр

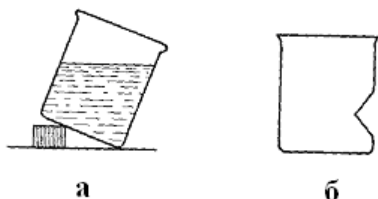


Змивання останніх частинок осаду зі стінок стакану

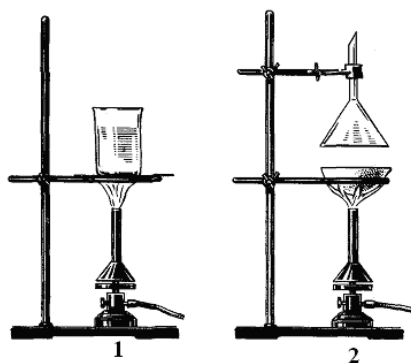


Обладнання для фільтрування
а, б – правильні розміри складчастого та рівного фільтрів; в – фільтрування через грудочку вати

Фільтрування при нагріванні
Спосіб нагрівання лійки з фільтром парами розчинника безпосередньо перед фільтруванням



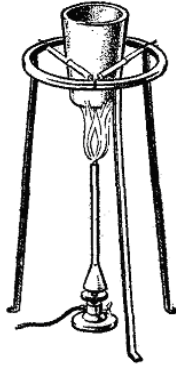
Декантація із зливанням розчину
а – розчин розміщують по можливості похило;
б – спеціальний стакан для декантації



Нагрівання (1) та випарювання (2) рідин

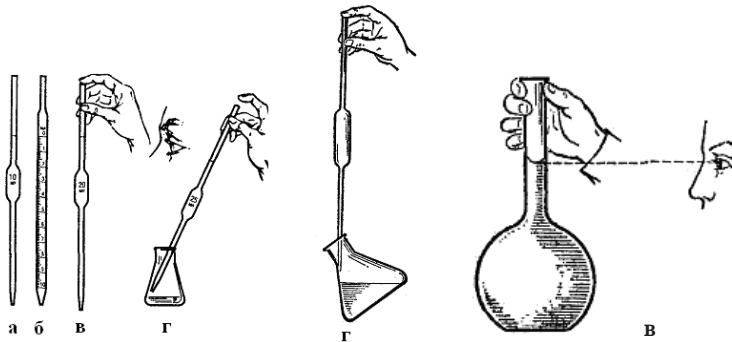


Тримач для пробірок



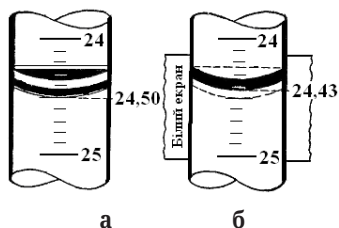
Обвуглювання фільтра

Робота з мірним посудом



Піпетки:

- а – піпетка Мора;
- б – градуйована піпетка;
- в – положення піпетки при встановленні меніска на рівні мітки;
- г – виливання розчину з піпетки

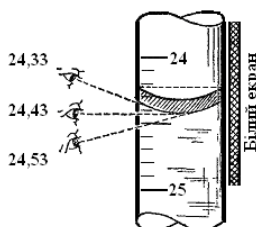


Меніск рідини у бюретці:

а – відлік без екрану (неправильний) – 24,50 см³;
б – з білим екраном (правильний) – 24,43 см³



Меніск рідини у бюретці із синьою смугою



Відліки по бюретці при різних положеннях ока:

правильний відлік по бюретці – 24,43 см³;
неправильні відліки – 24,53 та 24,34 см³



Спостереження меніска на фоні екрана з чорною смужкою



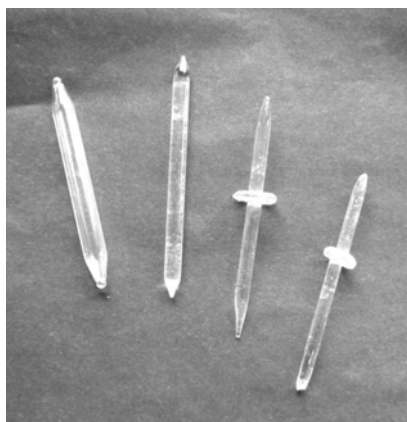
Спосіб видалення повітря з носика бюретки

ФІКСАНАЛИ



Ампули фіксаналів калій дихромату

Застосовуються для приготування стандартних розчинів



Бойки

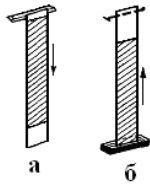
Застосовуються для розбивання ампул фіксаналів

ОПЕРАЦІЇ ПРИГОТУВАННЯ СТАНДАРТНОГО РОЗЧИНУ З ФІКСАНАЛУ



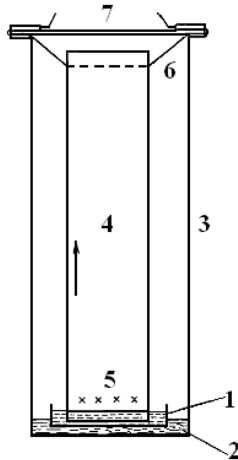
Виготовлення стандартного розчину з фіксааналу

РОБОТИ З ХРОМАТОГРАФІЇ



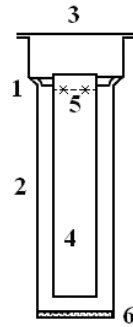
Принцип хроматографії на папері:

а – низхідна хроматографія (папір підвішаний на кюветі із розчинником);
б – висхідна хроматографія (папір занурений у розчинник нижнім кінцем)



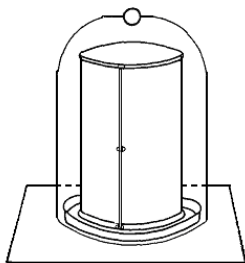
Прилад для висхідної хроматографії:

1 – розчинник у чашці;
 2 – водяна фаза на дні циліндру;
 3 – циліндр з притертою кришкою;
 4 – хроматограма з нанесеними зразками;
 5, 6 – підвіска (нитка), закріплена лійкопластирем до кришки;
 7 – кришка (плоске скло, герметизоване вазеліном)

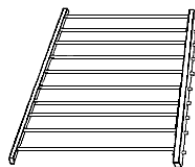


Прилад для низхідної хроматографії:

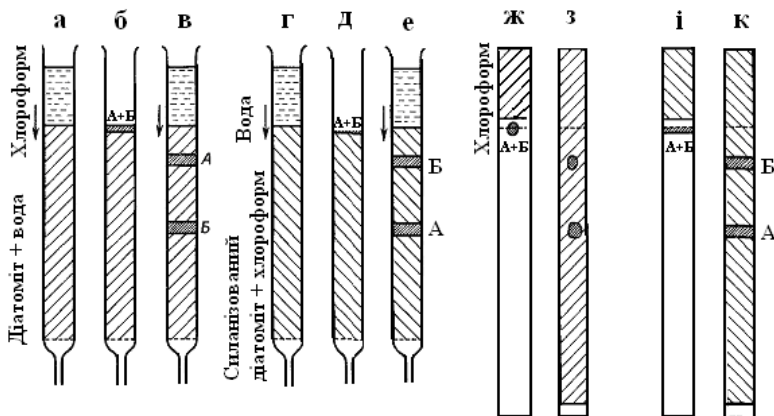
1 – човник з розчинником;
 2 – циліндр;
 3 – кришка, герметизована вазеліном;
 4 – хроматограма з нанесеним зразком;
 5 – стартова лінія;
 6 – водна фаза



Висхідна двомірна хроматографія

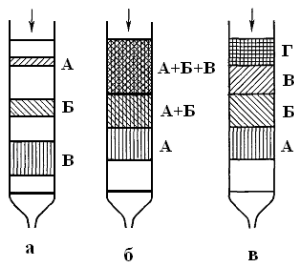


Гратка для нанесення зразків на хроматограми

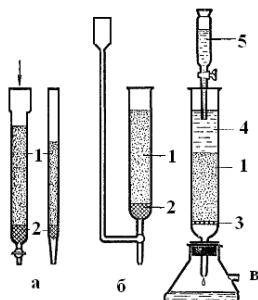


Системи розподільної хроматографії:

- а-в – хроматографія з нерухомою водною фазою;
- г-е – хроматографія з нерухомою органічною фазою;
- а-г – виготовлена колонка;
- б, д – суміш на старті речовин, що розділяються;
- в, е – процес розділення речовин;
- ж-к – хроматографія на смужці фільтрувального паперу;
- ж, з – речовини, нанесені у вигляді плям;
- і, к – речовини, нанесені у вигляді смуги



Розподілення адсорбційних смуг при різних модифікаціях адсорбційної хроматографії:
а – елюційна хроматографія;
б – фронтальний аналіз;
в – витискувальна хроматографія;
А-В – компоненти суміші;
Г – витискувач



Форми хроматографічних колонок:

а – циліндрична;
б – колонка з низхідним потоком рідини;
в – циліндрична колонка, що працює під вакуумом;
1 – сорбент;
2 – скляна вата;
3 – скляна фільтруюча перетинка;
4 – розчинник-проявник (елюент);
5 – ділильна або крапельна лійка

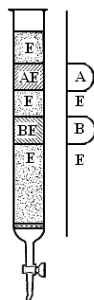
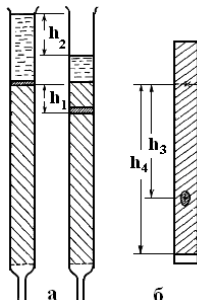


Схема елюентного способу аналізу



$$R = \frac{h_1}{h_2} \quad R_f = \frac{h_3}{h_4}$$

Розрахунки величин R та R_f речовини:
а – для хроматографії на колонці;
б – для хроматографії на папері

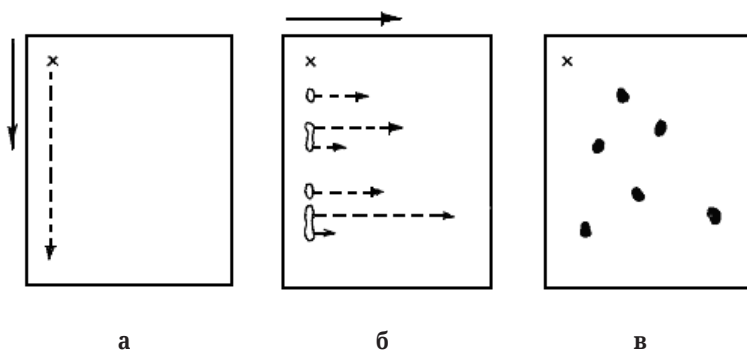


Схема розділення суміші речовин двомірною хроматографією:

а – проявлення першим розчинником;

б – проявлення другим розчинником в перпендикулярному напрямку;

в – готова хроматограма після виявлення

2. ГРАВІМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ

Гравіметричний аналіз заснований на точному визначенні маси речовини, яка досліджується, або її складових частин, що виділяються у хімічно чистому стані або у вигляді відповідних сполук точно відомого сталого складу.

Часто речовину, яку визначають, виділяють в осад у вигляді сполуки певного складу. Для цього зважену масу (наважку) досліджуваної речовини переводять у розчин, до отриманого розчину додають відповідний реактив, який реагує з одним із компонентів досліджуваної суміші з утворенням малорозчинної сполуки. При цьому частина досліджуваної речовини (катіони або аніони) виділяються з розчину у вигляді практично нерозчинного осаду. Цей осад відділяють від розчину фільтруванням або центрифугуванням, промивають для видалення всіх розчинних у даному розчиннику домішок, висушують або прожарюють до постійної маси і зважують на аналітичних терезах.

При прожарюванні осад у більшості випадків перетворюється у нову речовину точно відомого складу, яку і зважують на аналітичних терезах.

Форма, у вигляді якої осаджують досліджувану речовину, називається осаджуваною, а форма, у вигляді якої досліджувану речовину зважують, називається гравіметричною. Інколи гравіметрична форма може бути такою ж, як і осаджувана.

Осад, що одержується, не повинен бути дуже великим. У той же час, величина осаду повинна бути достатньою для того, щоб було зручно з ним працювати.

У гравіметричному аналізі допустима похибка при зважуванні не повинна перевищувати 0,1%. Мінімальна наважка, яку можна зважувати на звичайних аналітичних терезах, не повинна бути меншою 0,1 г. Чим менша масова частка досліджуваного компонента в пробі, тим більшою повинна бути наважка.

Для осадження кристалічних і аморфних осадів кількість розчину осаджувача слід брати приблизно в 1,5 рази більше розрахованої. Для досягнення повноти осадження необхідний надлишок осаджувача, а небажані сторонні електроліти зменшують коефіцієнти активностей йонів малорозчинного електроліту,

що призводить до зростання розчинності осаду. Разом з тим, надмірний надлишок осаджувача може призвести до часткового розчинення осаду внаслідок комплексоутворення і сольового ефекту. Крім того, надлишок осаджувача збільшує забрудненість осаду в результаті співосадження.

Для одержання кристалічних осадів використовують розведені розчини осаджувача, а для аморфних осадів – концентровані розчини осаджувача.

При осажденні з розведених розчинів випадають крупнокристалічні осади. Внаслідок малої кількості зародків кристалізації осадження відбувається повільніше і при цьому дрібні кристали ростуть.

Для осаження кристалічних осадів слід осаджувач додавати повільно, краплинами. При повільному осажденні утворювані первинні кристали встигають правильно орієнтуватися один по відношенню до іншого, в результаті утворюються крупні кристали правильної форми. При швидкому осажденні одразу з'являється багато центрів кристалізації і в результаті утворюється багато дрібних кристалів.

Чим менш розчинна речовина, тим швидше утворюються осади і дрібніші кристали. Дрібні кристали важко відфільтрувати, оскільки вони забивають пори фільтрів або проходять крізь фільтр. Крім того, дрібнокристалічні осади мають дуже велику поверхню. Чим більша поверхня осаду, тим більше забруднення осаду внаслідок адсорбції домішок.

При осажденні кристалічних осадів необхідно перемішувати розчин скляною паличкою, щоб уникнути сильних локальних перенасичень при додаванні осаджувача. Перемішування сприяє утворенню крупних кристалів.

Осаження необхідно вести з гарячого розчину гарячим розчином осаджувача. При нагріванні збільшується розчинність дрібних кристалів і утворюються крупні кристали.

Осажений кристалічний осад не слід одразу відфільтровувати. Його необхідно залишити на декілька годин (приблизно 6 годин) на водяній бані у накритому склом стакані для дозрівання.

У залежності від розмірів частинок отриманого осаду застосовують беззолні паперові фільтри різного ступеня пористості: синя стрічка – для дрібнозернистих осадів; біла стрічка – для осадів середньої зернистості; червона стрічка – для крупнозернистих і аморфних осадів.

Аморфні осади схильні до адсорбції і утворюють колоїдні системи. Тому осадження необхідно вести з гарячого розчину і за наявності коагулюючого електроліту. Для попередження адсорбції на поверхні аморфного осаду осадження слід вести з концентрованих розчинів. Осади, що при цьому утворюються, добре згортаються, їх легше профільтрувати і промити. По закінченні осадження аморфного осаду до розчину з осадом зразу ж додають великий об'єм води і суміш перемішують, а потім одразу фільтрують.

Для промивання осадів на фільтрі використовують промивні рідини. Воду для промивання осаду застосовують рідко. Зазвичай, беруть розчин солі амонію, що має загальний йон з осадом, розведений розчин амоніаку чи нітратної кислоти або якогось іншого електроліту. При виборі промивної рідини враховується розчинність осаду, можливість гідролізу при промиванні. Щоб зменшити втрати при промиванні осаду за рахунок розчинності, до промивної рідини вводять електроліт, що має загальний йон з осадом. За правилом добутку розчинності наявність у розчині загального йона буде знижувати розчинність осаду.

Осад на фільтрі промивають невеликими порціями промивної рідини, так як при одному і тому ж об'ємі промивних рідин багаторазова промивка невеликими порціями є більш ефективною, ніж при меншому числі разів великими порціями рідини.

Для отримання гравіметричної форми досліджуваної речовини осад повинен бути висушений у сушильній шафі чи прожарений до сталої маси.

Лійку з мокрим фільтром і осадом вміщують у сушильну шафу і підсушують при температурі близько 100°C. Потім фільтр з осадом згортають і переносять у зважений тигель. Перед цим тигель ретельно промивають, висушують і прожарюють у муфельній чи тигельній печі, переносять нагрітими щипцями у ексікатор для охолодження, після чого зважують на аналітичних терезах з точністю до 0,0002 г.

Прожарювання тигля з осадом проводять не менше двох разів. Якщо різниця результатів двох паралельних зважувань буде не більшою 0,0002 г, то прожарювання вважається закінченим.

За масою гравіметричної форми досліджуваної речовини розраховують її масу. Відношення молярної маси компонента, що

визначається, до малярної маси гравіметричної форми називається фактором перерахунку або гравіметричним множником. Наприклад, визначають вміст сульфат-іонів у досліджуваному розчині шляхом переведення їх у гравіметричну форму BaSO_4 . Тоді:

$$m(\text{SO}_4^{2-}) = m(\text{BaSO}_4) \frac{M(\text{SO}_4^{2-})}{M(\text{BaSO}_4)}$$

але

$$\frac{M(\text{SO}_4^{2-})}{M(\text{BaSO}_4)} = F \text{ (гравіметричний множник)}$$

Отже, можна записати:

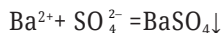
$$m(\text{SO}_4^{2-}) = m(\text{BaSO}_4) \cdot F$$

При розрахунку гравіметричного множника слід враховувати коефіцієнти в рівняннях реакцій переходу досліджуваної речовини у гравіметричну форму.

Лабораторна робота 1

Визначення вмісту сульфат-іонів у досліджуваному розчині гравіметричним методом

Для осадження сульфат-іонів з розчину найчастіше використовують розчин барій хлориду. Реакція осадження відбувається за рівнянням:



Осаджувана форма BaSO_4 малорозчинна у воді. ДР (BaSO_4) = $1,1 \cdot 10^{-10}$.

Барій сульфат не розчиняється в розведених кислотах, легко переходить у гравіметричну форму, не змінює складу при прожарюванні на повітрі. Крім того, осад BaSO_4 – кристалічна речовина, що сприяє прискоренню операцій фільтрування. У даному випадку осаджувана і гравіметрична форми сульфат-іонів співпадають – BaSO_4 .

Розрахунки кількості осаджувача

Розрахунок кількості осаджувача проводиться на підставі поняття про кількість речовини еквівалента. Наприклад, для аналізу отримано 10,0 см³ розчину сульфатної кислоти, молярна концентрація еквівалента якої складає $c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5$ моль/дм³.

Знаходять кількість речовини еквівалента сульфатної кислоти:

$$n(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{р})})$$

У даному випадку:

$$n(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 10,0 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 \cdot 0,5 \text{ моль/дм}^3 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль-екв.}$$

На підставі закону еквівалентів для осадження сульфат-іонів сульфатної кислоти з отриманого розчину буде потрібна така ж кількість еквівалента барій хлориду.

Для осадження сульфат-іонів є розчин BaCl_2 з $c(\frac{1}{2} \text{BaCl}_2) = 1,0$ моль/дм³.

Знаходять, в якому об'ємі цього розчину міститься кількість речовини еквівалента барій хлориду $n(\frac{1}{2} \text{BaCl}_2) = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль-екв:

$$V(\text{BaCl}_{2(\text{р})}) = \frac{n(\frac{1}{2}(\text{BaCl}_2))}{c(\frac{1}{2}(\text{BaCl}_2))} = \frac{5,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль-екв}}{1,0 \text{ моль/дм}^3} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3$$

Практично для досягнення повноти осадження беруть півторакратний надлишок осаджувача:

$$V(\text{BaCl}_{2(\text{р})})_{\text{практ.}} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 \cdot 1,5 = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 \text{ або } 7,5 \text{ см}^3$$

Знайдений об'єм осаджувача переносять в окрему склянку і розбавляють дистильованою водою до об'єму, однакового з об'ємом розчину сульфатної кислоти.

Досліджуваний розчин сульфатної кислоти (10,0 см³) теж треба розбавити дистильованою водою приблизно вдвічі щоб зменшити концентрацію. Як вже зазначалось вище, кристалічні осади одержують з розведених розчинів.

Проведення осадження

Обидва розчини нагрівають майже до кипіння, але щоб розчини не кипіли. Потім краплинами при постійному перемішуванні склянкою паличкою додають гарячий розчин барій хлориду до нагрітого розчину сульфату, що осаджується. Осадження треба проводити дуже повільно, протягом 1,5-2 годин.

Коли розчини трохи охолонуть, їх періодично необхідно підігрівати, а потім продовжувати осадження.

По закінченні додавання розчину осаджувача склянку разом із скляною паличкою ставлять на киплячу водяну баню. Після того, як рідина над осадом просвітліє, роблять пробу на повноту осадження. Для цього до розчину над осадом обережно на паличці вносять 2-3 краплі гарячого розчину барій хлориду. Якщо розчин мутніє, то додають ще 0,5-1,0 см³ розчину барій хлориду.

Після осадження склянку з осадом ставлять на 2 години на киплячу водяну баню, а потім залишають стояти розчин з осадом до наступного заняття для дозрівання осаду.

Для фільтрування застосовують щільний фільтр «синя стрічка».

Фільтрування проводять, зливаючи розчин з осаду на фільтр по паличці. Осад від розчину відокремлюють декантацією. Потім осад промивають 2-3 рази промивною рідиною (по 5 см³ розчину хлоридної кислоти, $c(\text{HCl})=2$ моль/дм³).

Для цього у склянку з осадом вносять по 5 см³ промивного розчину, перемішують осад паличкою, дають відстоятися і декантують рідину з осаду на фільтр. Потім осад за допомогою нових порцій розчину промивної рідини кількісно переносять на фільтр і остаточно промивають на фільтрі. Для цього тонкий струмінь промивної рідини з промивальниці направляють у лійку, обводячи нею край фільтра. Осад обережно змивають униз фільтра.

Після стікання з лійки останніх крапель рідини лійку накривають фільтрувальним папером і сушать у сушильній шафі. Після висушування фільтр виймають з лійки, складають і поміщають у чистий і доведений до постійної маси тигель. Для озолення фільтра тигель з осадом вносять у полум'я пальника або ставлять на електроплитку. При цьому фільтр не повинен горіти полум'ям, а тільки тліти.

Далі тигель з обвугленим фільтром і осадом переносять у холодну муфельну чи тигельну піч. Вмикають піч, поступово збільшуючи напругу, що подається на спіралі печі. Піч поступово розігрівається протягом приблизно 2 годин до температури 600-800°C. Тигель з осадом прожарюють при цій температурі ще 20-30 хвилин. Потім піч вимикають, дають трохи охолонути із закритими дверцятами. Після чого відкривають дверцята печі, вносять у піч тигельні щипці для нагріву, а потім нагрітими щипцями беруть тиглі і переносять їх у ексикатор.

Описана вище процедура прожарювання обумовлена тим, що не можна допускати різкого перепаду температур, яке може призвести до розтріскування тиглів та кераміки печі.

Після охолодження тигля з осадом у ексікаторі тигель зважують на аналітичних терезах. Потім повторюють прожарювання тигля з осадом і знову зважують.

Прожарювання тигля з осадом і зважування повторюють доти, поки не одержать постійної маси, тобто поки результати паралельних зважувань не будуть розходитися більше, ніж на 0,0002 г.

Далі розраховують масу осаду BaSO_4 :

$$m(\text{BaSO}_4) = m(\text{тигля з осадом}) - m(\text{тигля})$$

Фактор перерахування

$$F = \frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{BaSO}_4)}; M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}; M(\text{BaSO}_4) = 233,34 \text{ г/моль}$$

Далі знаходять масу сульфат-іонів в $10,0 \text{ см}^3$ досліджуваного розчину:

$$\frac{m(\text{SO}_4^{2-})}{m(\text{BaSO}_4)} = \frac{M(\text{SO}_4^{2-})}{M(\text{BaSO}_4)}$$

$$m(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{M(\text{SO}_4^{2-})}{M(\text{BaSO}_4)} \cdot m(\text{BaSO}_4) = F \cdot m(\text{BaSO}_4)$$

Результат дослідження: Маса сульфат-іонів у отриманому для аналізу розчині сульфатної кислоти становить _____ г.

3. ТИТРИМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

3.1. Кисотно-основне титрування (метод нейтралізації)

Основним процесом у кислотно-основному титруванні є взаємодія гідроген-іонів (або йонів гідроксонію) з гідроксид-іонами з утворенням слабо дисоційованої молекули води:



Методи нейтралізації дають можливість кількісно визначити кислоти за допомогою титрованих розчинів лугів, основи за допомогою титрованих розчинів кислот, а також солі, що гідролізуються, і інші речовини, здатні реагувати в стехіометричних співвідношеннях з кислотами чи основами у водних розчинах.

Робочими розчинами кислотно-основного титрування є розчини сильних кислот або лугів, які швидко і кількісно реагують з речовинами, здатними вступати в реакції нейтралізації. Найчастіше використовують робочі титровані розчини хлоридної або сульфатної кислот. Ці розчини є стійкими. Як робочі розчини лугів використовують розчини натрій гідроксиду, калій гідроксиду, інколи барій гідроксиду. Ці розчини стійкі при зберіганні без доступу повітря (реагують з CO_2) у пластиковому посуді. У скляному посуді розчини лугів мутніють.

Такі титранти є розчинами з установленим титром. Як первинні стандарти для встановлення точної концентрації розчинів кислот використовують $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ або Na_2CO_3 . Еквівалент установочної речовини визначають виходячи з конкретної реакції її з кислотою.

Розчини лугів стандартизують за допомогою оксалатної кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ або калій гідрогенфталату $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$.

Крім первинних стандартів можна використати вторинні – титровані розчини кислот або лугів.

У процесі кислотно-основного титрування точку еквівалентності встановлюють за допомогою індикаторів за зміною їх забарвлення. Забарвлення індикаторів залежить від значення рН середовища поблизу точки еквівалентності. Кислотні форми індикаторів (HInd) відрізняється забарвленням від основних форм (Ind⁻).

В ході нейтралізації рН розчину, який титрується, змінюється в залежності від об'єму доданого титранту (V) і від його титру (T).

Значення рН розчинів, що відповідають різним моментам титрування, розраховують за формулами, що виражають значення $c(\text{H}^+)$ у воді, водних розчинах кислот, основ, солей, що гідролізуються, в буферних системах.

Процес титрування зображується графічно. Якщо на осі абсцис відкласти масові частки кислоти або лугу, що залишилися в розчині в різні моменти титрування, або кількості доданого стандартного розчину титранта (в см^3), а на осі ординат – відповідне значення рН розчину, то отримується ряд точок, сполучивши які, можна уявити хід зміни рН у процесі нейтралізації.

Таким чином, процес нейтралізації можна подати графічно у вигляді кривої титрування, що відображає зміну рН розчину, який титрується, у міру додавання до нього стандартного (титрованого) розчину кислоти або лугу.

Різку зміну рН розчину поблизу точки еквівалентності називають стрибком титрування. Сtribок титрування вимірюють висотою вертикальної частини кривої титрування. Чим більший стрибок рН, тим точніше можна визначити досліджувану речовину.

Величина стрибка титрування залежить від концентрації кислоти чи лугу. Чим менша концентрація, тим менший стрибок титрування.

За характером кривої титрування, за величиною стрибка титрування підбирають індикатор. Для цього беруть до уваги положення стрибка титрування та інтервал переходу забарвлення індикатора. Інтервал переходу забарвлення індикатора повинен по можливості співпадати зі стрибком рН поблизу точки еквівалентності (або стрибком титрування), що спостерігається в даній системі, а показник титрування індикатора (pT) – співпадати з рН в точці еквівалентності.

При титруванні сильної кислоти сильною основою чи сильною основи сильною кислотою стрибок титрування спостерігається в інтервалі $pH=4,3-9,7$. У цей стрибок титрування повністю чи частково входять інтервали переходу забарвлення таких індикаторів, як метилового оранжевого, метилового червоного, лакмусу, фенолового червоного, фенолфталеїну.

При титруванні сильними кислотами віддають перевагу метилоранжу чи метиловому червоному, бо на них не впливає CO_2 , що поглинається з повітря.

Лабораторна робота 2

Приготування та стандартизація робочого розчину хлоридної кислоти

Хлоридна кислота являє собою розчин газу гідроген хлориду HCl у воді. Гідроген хлорид дуже добре розчиняється у воді і його масова частка у розчині може досягати 37%. Масова частка HCl у технічній хлоридній кислоті може становити 30-35%. Хлоридна кислота концентрована «димить» – виділяється HCl з дрібними крапельками води, тому її концентрація змінюється.

Виходячи з особливостей хлоридної кислоти, приготувати робочий титрований розчин з технічного продукту неможливо. Крім того, хлоридна кислота – рідина, а об'єми рідин у більшості випадків можна виміряти з точністю тільки до 0,1 см³, тоді як молярна концентрація еквівалента титрованого робочого розчину повинна бути визначена з точністю до 0,0001 моль/дм³.

З технічної хлоридної кислоти спочатку готують розчин з приблизною концентрацією 0,1 моль/дм³.

Хлоридна кислота містить один гідроген-іон, отже в усіх випадках $f_{\text{екв}}(\text{HCl}) = \frac{1}{1}$ або 1. Отже, молярна маса еквівалента HCl і молярна маса HCl чисельно співпадають, а $c(\frac{1}{1} \text{HCl}) = c(\text{HCl})$.

Порядок приготування розчину хлоридної кислоти з $c(\frac{1}{1} \text{HCl})=0,1$ моль/дм³

У витяжній шафі технічну хлоридну кислоту наливають у високий циліндр і за допомогою відповідного ареометра визначають її густину.

Користуючись довідником, встановлюють, яка масова частка чи молярна концентрація HCl відповідає встановленій густині розчину.

Далі розраховують об'єм технічної кислоти, який треба взяти для приготування заданого об'єму розчину HCl з $c(\frac{1}{1} \text{HCl}) = 0,1$ моль/дм³, користуючись співвідношенням:

$$c_1(\frac{1}{1} \text{HCl}) \cdot V_1(\text{HCl}(p)) = c_2(\frac{1}{1} \text{HCl}) \cdot V_2(\text{HCl}(p)),$$

де c_1 і V_1 – технічна кислота;

c_2 і V_2 – кислота, яку треба приготувати.

Нехай V_2 задаємо 100 см^3 ; $c_2 - 0,1 \text{ моль/дм}^3$; $c_1 -$ визначено за довідником. Тоді:

$$V_1(\text{HCl}(p)) = \frac{c_2(\frac{1}{2}\text{HCl}) \cdot V_2(\text{HCl}(p))}{c_1(\frac{1}{2}\text{HCl})}$$

Визначений таким чином об'єм технічної кислоти відміряють у витяжній шафі мірною пробіркою («пальчиком»), вносять у мірну колбу на 100 см^3 , доводять дистильованою водою до риски. Отримано 100 см^3 розчину хлоридної кислоти $c(\frac{1}{2}\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$.

Далі стандартизують отриманий розчин хлоридної кислоти, тобто встановлюють її молярну концентрацію еквівалента з точністю до $0,0001 \text{ моль/дм}^3$.

Приготування розчину первинного стандарту

Як первинний стандарт використовують кристалічну буру - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Кристалічна бура відповідає всім вимогам до первинних стандартів. З хлоридною кислотою бура взаємодіє стехіометрично і однозначно:



Фактор еквівалентності бури в даній реакції становить $\frac{1}{2}$.
Молярна маса еквівалента бури

$$M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{2} = 190,7 \text{ г/моль}$$

Титрований установочний розчин бури готують за точною наважкою кристалічної бури.

Розраховують масу наважки кристалічної бури для приготування заданого об'єму розчину заданої точної концентрації.

Оскільки розчин хлоридної кислоти приготований з $c(\frac{1}{2}\text{HCl}) \sim 0,1 \text{ моль/дм}^3$, то і розчин бури потрібно приготувати з молярною концентрацією еквівалента теж порядку $0,1 \text{ моль/дм}^3$, але з великою точністю. Це необхідно для того, щоб співвідношення об'ємів розчинів при титруванні теж було відповідним, одного порядку. У протилежному разі через помилки у визначенні об'ємів будуть значні похибки визначення досліджуваної речовини.

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{p})) \cdot M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{1000} \text{ г}$$

Нехай треба приготувати розчин бури об'ємом 100 см³ з $c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,1000$ моль/дм³. Тоді:

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,1000 \text{ моль / дм}^3 \cdot 100 \text{ см}^3 \cdot 190,7 \text{ г / моль}}{1000} = 1,9070$$

Отже, щоб приготувати 100 см³ розчину бури з молярною концентрацією еквівалента точно 0,1000 моль/дм³, треба зважити на аналітичних терезах точно 1,9070 г кристалічної бури.

Але практично зважити речовину з точністю до четвертого знаку після коми неможливо, оскільки найменший кристалик буде змінювати значення в третьому і четвертому знакові. Та це і не треба. Нехай вдалося зробити наважку бури 1,9038 г. Тоді розраховують, яка точна концентрація розчину буде:

$$\begin{aligned} c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) &= \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})_{\text{практична}} \cdot 1000}{V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{p})) \cdot M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} = \\ &= \frac{1,9038 \text{ г} \cdot 1000}{100 \text{ см}^3 \cdot 190,7 \text{ г / моль}} = 0,0998 \text{ моль / дм}^3 \end{aligned}$$

Таким чином, якщо отримана наважка бури 1,9038 г буде у розчині об'ємом 100 см³, то точна молярна концентрація еквівалента розчину бури буде 0,0998 моль/дм³.

А далі проводять процес титрування.

Бюретку промивають дистильованою водою, а потім ополіскують робочим розчином хлоридної кислоти. Остання операція необхідна для того, щоб не змінювалась концентрація титранту. При промиванні бюретки водою на внутрішній стінці може залишитися якась частина води, що призведе до зміни концентрації того розчину, яким буде проводитись титрування.

Через лійку заповнюють бюретку робочим розчином хлоридної кислоти вище нульової відмітки і лійку зразу ж знімають. Заповнюють розчином носик бюретки, щоб не було бульбашок повітря в ньому. Після цього встановлюють розчин у бюретці на нульовий рівень. Бюретка готова до роботи.

Під час титрування лійка не повинна бути в бюретці, оскільки біля лійки залишається якась частина розчину, що вноситься у бюретку, і цей розчин, стікаючи, змінить показання бюретки, рівень рідини в якій вже був встановлений на нуль.

У конічну колбу для титрування вносять піпеткою точно 10 см³ розчину бури, 2-3 краплі розчину індикатора (метилоранжу або метилового червоного). Подають у колбу для титрування краплями із бюретки при постійному перемішуванні вмісту колби розчин хлоридної кислоти до зміни забарвлення індикатора від однієї краплі титранту до рожевого кольору. Відмічають по бюретці об'єм розчину хлоридної кислоти, що пішов на титрування. Титрування повторюють не менше 3-х разів. Між двома паралельними титруваннями об'єми титранту не повинні відрізнятись більш, ніж на 0,1 см³.

Результати титрування

Об'єм розчину бури, взятий на титрування, см ³	Об'єм розчину хлоридної кислоти, що пішов на титрування, см ³
V ₁ - 10	V ₁ -
V ₂ - 10	V ₂ -
V ₃ - 10	V ₃ -
V _{сеп.} - 10	V _{сеп.} -

Розрахунки за результатами титрування

Концентрацію робочого розчину хлоридної кислоти розраховують із співвідношення:

$$c(\frac{1}{2} \text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}(p)) = c(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(p))$$

$$c(\frac{1}{2} \text{HCl}) = \frac{c(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(p))}{V(\text{HCl}(p))}$$

Стандартизований розчин хлоридної кислоти використовують для подальших робіт кислотно-основного титрування.

Лабораторна робота 3

Контрольне визначення лугу

Для аналізу студент отримує контрольне завдання у мірній колбі на 100 см³. Необхідно розбавити отриманий розчин лугу дистильованою водою, доводячи об'єм колби до риски. Добре перемішати вміст колби, перевертаючи колбу догори дном декілька разів.

З мірної колби піпеткою відбирають 10 см³ досліджуваного розчину і вносять у колбу для титрування. Додають 2-3 краплі розчину метилоранжу. Розчин набуває жовтого забарвлення.

У бюретку вносять стандартизований робочий розчин хлоридної кислоти. Проводять титрування до зміни забарвлення індикатора на рожеве.

Результати титрування

Об'єм досліджуваного розчину NaOH, взятий на титрування, см ³	Об'єм робочого титрованого розчину HCl, що пішов на титрування, см ³
V ₁ – 10	V ₁ –
V ₂ – 10	V ₂ –
V ₃ – 10	V ₃ –
V _{сер.} – 10	V _{сер.} –

Розрахунки за результатами титрування

$$c(\frac{1}{4} \text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}(p)) = c(\frac{1}{4} \text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}(p))$$

$$c(\frac{1}{4} \text{NaOH}) = \frac{c(\frac{1}{4} \text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}(p))}{V(\text{NaOH}(p))}$$

$M(\frac{1}{4} \text{NaOH}) = 40$ г/моль. Далі розраховують масу NaOH у виданому для аналізу розчині:

$$m(\text{NaOH}) = \frac{c(\frac{1}{4} \text{NaOH}) \cdot M(\frac{1}{4} \text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}(p))_{\text{загальний}}}{1000}$$

Далі визначають відносну похибку дослідження.

$$\eta = \frac{\Delta m}{m_{\text{контр.}}} \cdot 100\%;$$

$\Delta m = m_{\text{контр.}} - m_{\text{розрахована}}$ за результатами титрування;
 $m_{\text{контр.}}$ – істинне значення маси NaOH у контрольній задачі (знає викладач).

Відносна похибка результатів аналізу не повинна перевищувати 2-3%.

Лабораторна робота 4

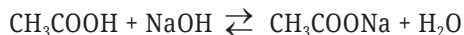
Контрольне визначення оцтової кислоти

Для аналізу студент отримує контрольну задачу у вигляді розчину оцтової кислоти у мірній колбі на 100 см³. Необхідно розбавити отриманий розчин дистильованою водою, доводячи об'єм розчину в колбі до риски. Добре перемішати вміст колби, перевертаючи колбу дотори дном декілька разів.

У колбу для титрування вносять точно 10 см³ отриманого розчину (аліквоту), додають 2-3 краплі розчину індикатора фенолфталеїну. Титрують робочим титрованим розчином NaOH до появи слабко-рожевого забарвлення розчину у колбі для титрування.

Оскільки NaOH не відповідає вимогам до первинних стандартів (гігроскопічний, взаємодіє з CO₂ повітря з утворенням натрій гідрокарбонату і карбонату), його розчин готують приблизної концентрації $c(\frac{1}{4} \text{ NaOH}) = 0,1$ моль/дм³, а потім стандартизують за допомогою первинних стандартів (наприклад, щавлевої кислоти) або вже стандартизованого розчину хлоридної кислоти (вторинний стандарт).

Оцтова кислота взаємодіє з натрій гідроксидом за рівнянням реакції:



Ця реакція оборотна, процес рівноважний. Натрій ацетат сильно гідролізується. В точці еквівалентності середовище лужне за рахунок гідролізу ацетат-аніона.

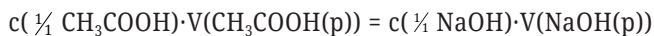
При титруванні слабкої кислоти сильною основою різкий стрибок титрування спостерігається в інтервалі рН=7,74-10,0. У цей

стрибок титрування входять повністю або частково інтервали переходу забарвлення індикаторів фенолового червоного, тимолового блакитного, фенолфталеїну, тимолфталеїну. Фенолфталеїн дуже чутливий до кислот, тому при титруванні в його присутності слабких кислот рекомендується поблизу точки еквівалентності розчини прокип'ятити для видалення CO₂.

Результати титрування

Об'єм проби розчину оцтової кислоти, взятий для титрування, см ³	Об'єм робочого титрованого розчину NaOH, що пішов на титрування, см ³
V ₁ - 10	V ₁ -
V ₂ - 10	V ₂ -
V ₃ - 10	V ₃ -
V _{сер.} - 10	V _{сер.} -

Розрахунки за результатами титрування



$$1. \quad c(\frac{1}{2} \text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{c(\frac{1}{2} \text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}(p))}{V(\text{CH}_3\text{COOH}(p))}$$

2. Масу оцтової кислоти у пробі розраховують за формулою:

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{c(\frac{1}{2} \text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COOH}(p))_{\text{загальний}} \cdot M(\frac{1}{2} \text{CH}_3\text{COOH})}{1000}$$

3. Розраховують відносну похибку аналізу:

$$\eta = \frac{\Delta m}{m_{\text{контр.}}} \cdot 100\%$$

$$\Delta m = m_{\text{контр.}} - m_{\text{розрахована}}$$

де $m_{\text{контр.}}$ - істинна маса оцтової кислоти в розчині, виданому для аналізу (знає викладач);

$m_{\text{розрахована}}$ - маса оцтової кислоти, визначена за результатами аналізу.

Відносна похибка аналізу не повинна перевищувати 2-3%.

Лабораторна робота 5

Контрольне визначення масових часток NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ у сухій суміші

Кристалічний натрій гідроксид гігроскопічний. Реагуючи з вуглекислим газом повітря, утворює натрій карбонат і натрій гідрогенкарбонат. Отже, технічний NaOH завжди містить домішки Na₂CO₃ і NaHCO₃. Розчини натрій гідроксиду також містять ці домішки. Тому важливо знати вміст домішок у розчині NaOH. Для визначення вмісту домішок у технічному NaOH та в його розчинах застосовується метод фіксації двох точок еквівалентності при титруванні суміші у присутності фенолфталеїну і дотитрування у присутності метилового оранжевого.

Показник титрування фенолфталеїну рТ=9,0; показник титрування метилоранжу рТ=5,0. Отже, титрування суміші NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ з фенолфталеїном буде закінчено при рН близько 8,0 – у лужному середовищі. Титрування у присутності метилоранжу закінчиться вже в кислому середовищі. Таким чином, з різними індикаторами будуть відтитруватись різні компоненти суміші.

Для прикладу розглянемо такі варіанти розчинів:

1. NaOH; 2. Na₂CO₃; 3. NaHCO₃; 4. NaOH+Na₂CO₃; 5. Na₂CO₃+NaHCO₃

Позначимо об'єм робочого титрованого розчину хлоридної кислоти, що пішов на титрування досліджуваного розчину у присутності фенолфталеїну, літерою *a*, а об'єм, що пішов на титрування в присутності метилоранжу літерою *b*. Тоді при титруванні наведених вище варіантів розчинів можливі такі співвідношення:

Варіант	Розчини	Об'єм розчину HCl, що пішов на титрування, см ³		
		при титруванні у присутності		при дотитруванні з метилоранжем
		фенолфталеїну	метилоранжу	
	1	2	3	4
1	NaOH	<i>a</i>	<i>b</i> = <i>a</i>	<i>b</i> =0
2	Na ₂ CO ₃	<i>a</i>	<i>b</i> =2 <i>a</i>	<i>b</i> = <i>a</i>
3	NaHCO ₃	<i>a</i> =0	<i>b</i>	<i>b</i>
4	NaOH+Na ₂ CO ₃	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>b</i> < <i>a</i>
5	Na ₂ CO ₃ +NaHCO ₃	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>b</i> > <i>a</i>

Виходячи з результатів титрування, користуючись четвертою колонкою таблиці, визначають варіант розчину з п'яти можливих варіантів. Наприклад, якщо $a > b$, то варіант 4, якщо $b = 0$, то варіант 1. Всі вказані варіанти використовуються для розрахунків масової частки речовини у наважці. Розрахунки проводяться за наступними схемами:

1. NaOH. Знаходять концентрацію розчину NaOH:

$$c\left(\frac{1}{2} \text{NaOH}\right) = \frac{c\left(\frac{1}{2} \text{HCl}\right) \cdot a}{V(\text{NaOH}(p))_{\text{алікв.}}}$$

Визначають $m(\text{NaOH})$ в досліджуваному розчині:

$$m(\text{NaOH}) = \frac{c\left(\frac{1}{2} \text{NaOH}\right) \cdot V(\text{NaOH}(p))_{\text{загальн.}} \cdot M\left(\frac{1}{2} \text{NaOH}\right)}{1000}$$

$$M\left(\frac{1}{2} \text{NaOH}\right) = 40 \text{ г/моль}$$

Визначають $w(\text{NaOH})$ у сухій речовині, виданій для аналізу:

$$w(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{m(\text{наважки})} \cdot 100 \%$$

2. Na₂CO₃. Знаходять концентрацію розчину Na₂CO₃:

$$c\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3\right) = \frac{c\left(\frac{1}{2} \text{HCl}\right) \cdot 2a}{V(\text{Na}_2\text{CO}_3(p))_{\text{алікв.}}}$$

Визначають $m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ в досліджуваному розчині:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3\right) \cdot V(\text{Na}_2\text{CO}_3(p))_{\text{загальний}} \cdot M\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3\right)}{1000}$$

$$M\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3\right) = \frac{1}{2} M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 53 \text{ г/моль}$$

Визначають $w(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ у виданій для аналізу сухій речовині:

$$w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m(\text{наважки})} \cdot 100 \%$$

3. NaHCO₃. Знаходять концентрацію розчину NaHCO₃:

$$c\left(\frac{1}{2} \text{NaHCO}_3\right) = \frac{c\left(\frac{1}{2} \text{HCl}\right) \cdot b}{V(\text{NaHCO}_3(p))_{\text{алікв.}}}$$

Визначають $m(\text{NaHCO}_3)$ в досліджуваному розчині:

$$m(\text{NaHCO}_3) = \frac{c(\frac{1}{2} \text{NaHCO}_3) \cdot V(\text{NaHCO}_3(\text{p}))_{\text{загальн.}} \cdot M(\frac{1}{2} \text{NaHCO}_3)}{1000}$$

$$M(\frac{1}{2} \text{NaHCO}_3) = 84 \text{ г/моль}$$

Визначають $w(\text{NaHCO}_3)$ у виданій для аналізу сухій речовині:

$$w(\text{NaHCO}_3) = \frac{m(\text{NaHCO}_3)}{m(\text{наважки})} \cdot 100 \%$$

4. Суміш $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$. Розраховують концентрацію розчину NaOH :

$$c(\frac{1}{2} \text{NaOH}) = \frac{c(\frac{1}{2} \text{HCl}) \cdot (a-b)}{V(\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{p}))_{\text{алікв.}}}$$

Визначають $m(\text{NaOH})$ в досліджуваному розчині:

$$m(\text{NaOH}) = \frac{c(\frac{1}{2} \text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{p})) \cdot M(\frac{1}{2} \text{NaOH})}{1000}$$

$$M(\frac{1}{2} \text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль}$$

Визначають $w(\text{NaOH})$ у суміші $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$:

$$w(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{m(\text{наважки})} \cdot 100 \%$$

Далі розраховують Na_2CO_3 . Визначають концентрацію Na_2CO_3 в досліджуваному розчині:

$$c(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\frac{1}{2} \text{HCl}) \cdot 26}{V(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}(\text{p}))_{\text{алікв.}}}$$

Визначають $m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ в розчині суміші:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}(\text{p}))_{\text{загальн.}} \cdot M(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3)}{1000}$$

Розраховують $w(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ в сухій суміші:

$$w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m(\text{наважки})} \cdot 100 \%$$

5. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$. Розраховують концентрацію Na_2CO_3 в розчині суміші:

$$c\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3\right) = \frac{c\left(\frac{1}{1} \text{HCl}\right) \cdot 2a}{V(\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{p}) + \text{NaHCO}_3(\text{p}))_{\text{алікв.}}}$$

Розраховують $m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ в розчині суміші:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3\right) \cdot V(\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{p}) + \text{NaHCO}_3(\text{p})) \cdot M\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3\right)}{1000}$$

$$M\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3\right) = \frac{1}{2} M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 53 \text{ г/моль}$$

Визначають $w(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ у сухій суміші речовин:

$$w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m(\text{наважки})} \cdot 100 \%$$

Далі розраховують NaHCO_3 .

Розраховують концентрацію NaHCO_3 в досліджуваному розчині:

$$c\left(\frac{1}{1} \text{NaHCO}_3\right) = \frac{c\left(\frac{1}{1} \text{HCl}\right) \cdot (b-a)}{V(\text{NaHCO}_3(\text{p}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{p}))_{\text{алікв.}}}$$

Розраховують $m(\text{NaHCO}_3)$ в досліджуваному розчині суміші:

$$m(\text{NaHCO}_3) = \frac{c\left(\frac{1}{1} \text{NaHCO}_3\right) \cdot V(\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{p}))_{\text{загальн.}} \cdot M\left(\frac{1}{1} \text{NaHCO}_3\right)}{1000}$$

$$M\left(\frac{1}{1} \text{NaHCO}_3\right) = \frac{M(\text{NaHCO}_3)}{1} = 84 \text{ г/моль}$$

Визначають $w(\text{NaHCO}_3)$ у сухій суміші речовин:

$$w(\text{NaHCO}_3) = \frac{m(\text{NaHCO}_3)}{m(\text{наважки})} \cdot 100 \%$$

Хід визначення

Для аналізу видається зразок у вигляді сухої речовини. Необхідно розрахувати масу наважки цієї речовини, яку необхідно взяти для аналізу.

Вихідні дані:

Концентрація розчину суміші чи індивідуальної речовини

$$c = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

Об'єм загальний розчину – 0,1 дм³.

Середня молярна маса еквівалента суміші:

$$M(1/2)_{\text{сер.}} = \frac{M(1/1\text{NaOH}) + M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) + M(1/1\text{NaHCO}_3)}{3} = 59 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{наважки}) = \frac{c(\text{суміші}) \cdot V(\text{р-ну}) \cdot M(1/2 \text{ суміші})_{\text{сер.}}}{1000}$$

$$m(\text{наважки}) = \frac{0,1 \text{ моль/дм}^3 \cdot 100 \text{ см}^3 \cdot 59 \text{ г/моль}}{1000} = 0,59 \text{ г}$$

Зважування:

m(бюкса) –

m(бюкса з наважкою) –

m(наважки) –

Взяту наважку переносять кількісно (без втрат) у мірну колбу на 100 см³, додають близько половини колби дистильованої води, ретельно перемішують для розчинення речовини, доводять дистильованою водою до риски, знову ретельно перемішують.

У колбу для титрування відбирають аліквоту 10 см³, вносять 2-3 краплі розчину фенолфталеїну і титрують робочим титрованим розчином НСІ (с(1/1 НСІ) = 0,1 моль/дм³) до знебарвлення розчину. Відмічають по бюретці об'єм робочого титрованого розчину хлоридної кислоти, що пішов на титрування взятої аліквоти досліджуваного розчину. Цей об'єм позначений у представленій таблиці літерою а. У цю ж колбу далі вносять 2-3 краплі розчину метилоранжу і продовжують титрувати до зміни жовтого забарвлення на рожеве. Відмічають об'єм робочого титрованого розчину хлоридної кислоти, що пішов на дотитрування з метиловим оранжевим. Цей об'єм позначений у наведеній таблиці у четвертому стовпці

літерою б. За даними а і б визначають варіант суміші чи індивідуальної речовини.

Результати титрування:

Об'єм робочого титрованого розчину хлоридної кислоти, см ³	
Затрачений на титрування з фенолфталеїном	Затрачений на дотитрування з метиловим оранжевим
a ₁ –	b ₁ –
a ₂ –	b ₂ –
a ₃ –	b ₃ –
a _{сеп.} –	b _{сеп.} –

За середніми значеннями об'ємів а і б проводять розрахунки масової частки речовини у наважці за методикою розрахунку відповідного варіанту контрольної задачі.

3.2. Методи окисно-відновного титрування (редоксиметрія)

Усі редокс-методи класифікуються в залежності від характеру основного титранту, що застосовується в конкретному випадку титрування. Якщо титрантом є окисник, то така група редокс-методів називається оксидиметрією; якщо титрант – відновник, то методи називаються редуктометрією.

Оксидиметрія – метод визначення відновників шляхом титрування їх стандартними розчинами окисників, а редуктометрія – метод визначення окисників шляхом титрування їх стандартними розчинами відновників.

Процеси окисно-відновного титрування можна представити графічно у вигляді кривої титрування, що відображає зміну окисно-відновного потенціалу Е розчину, що титрується, в міру додавання до нього стандартного (титрованого) розчину окисника або відновника.

Для визначення кінцевої точки титрування в редокс-методах застосовують специфічні та редокс-індикатори, а також безінди-

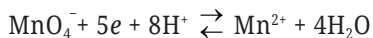
каторні методи тоді, коли титрант має забарвлення, яке зникає при взаємодії з речовиною, що визначається (наприклад, у методі перманганатометрії); коли продукт реакції має інтенсивне забарвлення, що має місце, наприклад, у броматометричному методі. До специфічних індикаторів відноситься, наприклад, крохмаль, який застосовується в йодометрії і дає з йодом комплекс синього кольору.

Вибір редокс-індикаторів здійснюється за характером кривих титрування виходячи з того, щоб інтервал переходу забарвлення індикатора був у межах стрибка титрування.

3.2.1. Перманганатометрія

Робочим розчином перманганатометричного титрування є титрований розчин калій перманганату.

Титрування перманганатом проводять у кислому, нейтральному, лужному середовищах. Переважно титрують у кислому середовищі. Це пов'язано з тим, що у кислому середовищі при взаємодії з якимось відновником перманганат-аніон MnO_4^- , який має фіолетове забарвлення, відновлюється до Mn^{2+} , який практично безбарвний. Отже, відбувається чітка зміна забарвлення, що полегшує встановлення точки еквівалентності. У кислому середовищі має місце наступна реакція:



Окисно-відновний потенціал даної системи виражається рівнянням Нернста:

$$E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,059}{5} \lg \frac{c(\text{MnO}_4^-) \cdot c^8(\text{H}^+)}{c(\text{Mn}^{2+})}$$

$E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1,52\text{В}$. З рівняння видно, що редокс-потенціал даної системи у значній мірі залежить від $c(\text{H}^+)$. Чим вища концентрація гідроген-іонів у розчині, тим більший редокс-потенціал системи. Тому титрування краще проводити в кислому середовищі, особливо при титруванні слабких відновників.

Процес титрування перманганатом різних неорганічних і органічних речовин дуже складний. Це пояснюється тим, що Манган

у кислих розчинах може бути в різних ступенях окиснення: $[\text{MnO}_4]^-$, $[\text{MnO}_4]^{2-}$, MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn^{2+} .

Низькозарядні йони Мангану, що утворюються в процесі відновлення $[\text{MnO}_4]^-$, самі здатні окиснюватись перманганат-іоном у більш високі ступені окиснення. Наприклад:



Отже, мають місце процеси самоокиснення-самовідновлення.

Щоб запобігти утворенню проміжних форм окиснення Мангану, титрування розчином перманганату слід проводити повільно, при певних значеннях рН і за нагрівання.

Перманганатом швидко окиснюються щавлева кислота, H_2O_2 , HI , H_2SO_3 , H_2S , HNO_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, роданіди, а також йони металів у нижчих ступенях окиснення (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} та ін.).

У перманганатометрії для визначення речовин, що повільно окиснюються, використовують титрування у кислому середовищі методом зворотного титрування. До розчину досліджуваної речовини додають точно відому кількість розчину перманганату, взятого у надлишку, а потім надлишок, що не пішов на окиснення досліджуваної речовини, відтитровують стандартним розчином відновника (наприклад, щавлевою кислотою).

Оскільки у кислому середовищі відбувається відновлення Мангану зі ступеня окиснення +7 до +2, тобто приєднується 5 електронів, то молярна маса еквівалента KMnO_4 у даній реакції становить $\frac{M(\text{KMnO}_4)}{5}$;

$$M\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) = \frac{1}{5} M(\text{KMnO}_4)$$

Лабораторна робота 6

Приготування та стандартизація робочого розчину KMnO_4

Калій перманганат є сильним окисником і тому легко відновлюється, окиснюючи при цьому всі можливі домішки, що є в його розчині. Крім того, в розчині калій перманганату відбуваються процеси самоокиснення-самовідновлення різних форм Мангану. Виходячи з цього зрозуміло, що KMnO_4 не відповідає вимогам до первинних

стандартів і його робочий титрований розчин за наважкою кристалічної речовини приготувати неможливо.

Спочатку готують розчин з приблизною концентрацією $c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) \approx 0,05$ моль/дм³. Наважку кристалічного KMnO_4 розраховують за формулою:

$$m(\text{KMnO}_4) = \frac{c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4(\text{p})) \cdot M(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)}{1000}$$

Необхідний об'єм розчину задається. Нехай потрібно приготувати 1 дм³ (1000 см³) з приблизною концентрацією $c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) \approx 0,05$ моль/дм³. $M(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) = 31,6$ г/моль.

Тоді наважка KMnO_4 становитиме:

$$m(\text{KMnO}_4) = \frac{0,05 \text{ моль/дм}^3 \cdot 1000 \text{ см}^3 \cdot 31,6 \text{ г/моль}}{1000} = 1,58 \text{ г}$$

Наважку переносять у мірну колбу на 1 дм³, додають дистильованої води, ретельно перемішують для розчинення KMnO_4 і доводять дистильованою водою до риски. Розчин переносять у посудину з темного скла і закривають притертим скляним корком. Цей розчин повинен довго постояти (навіть декілька місяців), щоб у ньому відбулися процеси окиснення можливих домішок, а також процеси диспропорціонування різних форм Мангану. Після стабілізації концентрації розчину перманганату встановлюють його точну концентрацію (титр) за установочною речовиною (первинним стандартом). Як установочні речовини використовують:

щавлеву кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ х.ч.;

натрій оксалат, висушений при 105-110°C у сушильній шафі протягом 2 годин;

амоній оксалат $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$;

сіль Мора $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

калій гексаціаноферат(II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та ін.

Приготування установочного титрованого розчину щавлевої кислоти

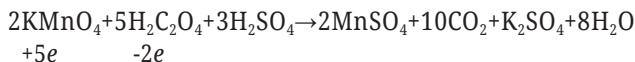
Оскільки робочий розчин KMnO_4 приготовлений з приблизною концентрацією еквівалента 0,05 моль/дм³, то і розчин щавлевої кислоти треба приготувати з концентрацією того ж порядку.

Розчини установочної речовини у великому об'ємі готувати не потрібно, достатньо 100 см³.

Розраховують масу наважки щавлевої кислоти, яку треба взяти для приготування 100 см³ розчину щавлевої кислоти з молярною концентрацією еквівалента 0,0500 моль/дм³ за рівнянням:

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{p})) \cdot M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{1000}$$

Для проведення даних розрахунків треба визначити фактор еквівалентності щавлевої кислоти при взаємодії її в кислому середовищі з калій перманганатом.



Окиснюючись, щавлева кислота віддає 2 електрони. Фактор еквівалентності $\frac{1}{z} = \frac{1}{2}$

Отже,

$$\begin{aligned} m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) &= \\ &= \frac{c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{p})) \cdot M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{1000} = \\ &= \frac{0,0500 \text{ моль / дм}^3 \cdot 100 \text{ см}^3 \cdot 63,03 \text{ г / моль}}{1000} = 0,3152 \text{ г} \\ M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) &= \frac{126,06 \text{ г / моль}}{2} = 63,03 \text{ г / моль} \end{aligned}$$

Як вже зазначалось, розраховану наважку з точністю до десяти-тисячних грама зважити на аналітичних терезах практично неможливо, та в цьому і немає потреби. Треба лише знати точну наважку речовини того ж порядку, що і розраховану. А потім уточнити концентрацію за фактором перерахунку:

1. $F = \frac{m_{\text{пр.}}}{m_{\text{теор.}}}$
2. $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{\text{теор.}} = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{p})) \cdot M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}$
3. $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{\text{пр.}} = F \cdot c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{\text{теор.}}$

Порядок зважування

Спочатку зважують пустий бюкс на технохімічних терезах. Визначивши приблизну масу бюкса, зважують його на аналітичних терезах з точністю до десятитисячних грама. Потім у бюкс вносять розраховану масу щавлевої кислоти (приблизно 0,3 г) і зважують на аналітичних терезах з точністю до десятитисячних грама:

$m(\text{бюкса}) -$

$m(\text{бюкса з наважкою}) -$

$m(\text{наважки}) -$

Наважку через лійку вносять у мірну колбу на 100 см³, додають дистильовану воду, розчиняють щавлеву кислоту. Бюкс декілька разів ополіскують дистильованою водою, ці води вносять теж у мірну колбу. Доводять об'єм колби дистильованою водою до риски і ретельно перемішують перевертанням колби догори дном.

Таким чином, за точною наважкою щавлевої кислоти отримують 100 см³ титрованого розчину з молярною концентрацією еквівалента з точністю до десятитисячних моль/дм³.

Якщо розчин KMnO_4 був приготовлений з іншою концентрацією (0,1 або 0,02 моль/дм³), то відповідно і розчин щавлевої кислоти готують з концентрацією такого ж порядку.

Стандартизація робочого розчину калій перманганату

У колбу для титрування вносять аліквоту (10 см³) титрованого розчину щавлевої кислоти, додають 5 см³ гарячого розчину сульфатної кислоти ($c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 2$ моль/дм³). Розчин сульфатної кислоти до кипіння доводити не треба.

Бюретка заповнюється розчином KMnO_4 . Титрують розчин щавлевої кислоти краплинами при постійному перемішуванні. Оскільки реакція відбувається повільно, то спочатку при додаванні з бюретки розчину перманганату розчин у колбі для титрування може забарвитись у рожевий колір, який через деякий час зникне. А вже потім знебарвлення розчину перманганату у колбі буде відбуватися швидше аж до досягнення точки еквівалентності. Утворений у результаті реакції MnSO_4 є каталізатором реакції, тому при подальшому додаванні крапель KMnO_4 з бюретки, реакція відбувається швидше. Коли вся щавлева кислота буде відтитрована, то понадеквівалентна краплина розчину KMnO_4 забарвить розчин

у колбі для титрування у рожевий колір. Це безіндикаторний метод визначення кінця титрування. Індикатором є забарвлений розчин реагенту KMnO_4 .

Результати титрування

Об'єм розчину щавлевої кислоти, взятий на титрування, см^3	Об'єм розчину KMnO_4 , що пішов на титрування, см^3
$V_1 - 10$	$V_1 -$
$V_2 - 10$	$V_2 -$
$V_3 - 10$	$V_3 -$
$V_{\text{сер.}} - 10$	$V_{\text{сер.}} -$

Розрахунок концентрації розчину KMnO_4

$$c\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{p})) = c\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) \cdot V(\text{KMnO}_4(\text{p}))$$

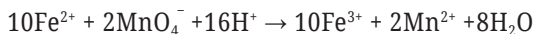
$$c\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) = \frac{c\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{p}))}{V(\text{KMnO}_4(\text{p}))}$$

Лабораторна робота 7

Перманганатометричне визначення вмісту солі Мора в технічному продукті

Сіль Мора – кристалічна речовина складу $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, що містить йони Fe^{2+} , які і визначаються перманганатометричним титруванням.

Під дією окисника KMnO_4 йони Fe^{2+} окиснюються до Fe^{3+} . Реакція відбувається за рівнянням:



У даній хімічній реакції фактор еквівалентності KMnO_4 дорівнює $\frac{1}{5}$, а фактор еквівалентності солі Мора – $\frac{1}{4}$.

$$M\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) = \frac{1}{5} M(\text{KMnO}_4)$$

$$M\left(\frac{1}{4} (\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\right) = M((\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 392 \text{ г/моль.}$$

Розрахунки наважки для аналізу технічної солі Мора

$$m((\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]) \cdot V(\text{р-ну солі Мора}) \cdot M(\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O})}{1000}$$

Концентрація розчину солі Мора повинна бути того ж порядку, що і концентрація робочого розчину калій перманганату.

Зважування солі Мора

$m(\text{бюкса})$ –

$m(\text{бюкса з наважкою})$ –

$m(\text{наважки})$ –

Хід визначення

Взяту наважку солі Мора без втрат (кількісно) переносять у мірну колбу на 100 см³, додають приблизно до половини колби розведеної сульфатної кислоти ($c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) \approx 2$ моль/дм³) для попередження гідролізу солі Мора. Перемішують до повного розчинення наважки. Додають дистильовану воду до риски колби, ретельно перемішують перевертанням колби догори дном.

Відбирають аліквоту 10 см³ приготовленого розчину піпеткою і вносять цей об'єм у колбу для титрування. Бюретку заповнюють робочим розчином калій перманганату. Колбу із розчином солі Мора і сульфатної кислоти нагрівають до температури 60-70°C і гарячий розчин титрують робочим титрованим розчином калій перманганату до появи рожевого забарвлення від одної зайвої (понадеквівалентної) краплі доданого розчину перманганату.

Результати титрування

Об'єм розчину солі Мора, взятий на титрування, см ³	Об'єм робочого титрованого розчину КМnO ₄ , що пішов на титрування, см ³
$V_1 - 10$	$V_1 -$
$V_2 - 10$	$V_2 -$
$V_3 - 10$	$V_3 -$
$V_{\text{сеп.}} - 10$	$V_{\text{сеп.}} -$

Розрахунки за результатами титрування

$$c(\frac{1}{1}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]) \cdot V(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2](\text{p}) = c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4(\text{p}))$$

$$c(\frac{1}{1}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]) = \frac{c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4(\text{p}))}{V((\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2](\text{p}))}$$

$$m((\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}) =$$

$$\frac{c(\frac{1}{1}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]) \cdot V(\text{p-ну солі Мора}) \cdot M(\frac{1}{1}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O})}{1000}$$

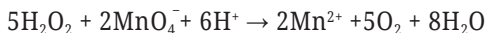
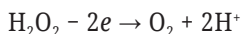
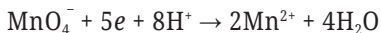
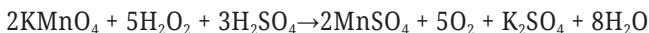
Далі розраховують масову частку солі Мора в технічному продукті:

$$w(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \frac{m((\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O})}{m(\text{наважки})} \cdot 100\%$$

Лабораторна робота 8

Перманганатометричне визначення гідроген пероксиду в медичному препараті

Визначення базується на реакції окиснення H_2O_2 калій перманганатом у кислому середовищі, яке відбувається за реакцією:



Розрахунки маси гідроген пероксиду

Зважують на аналітичних терезах сухий бюкс з кришкою. Потім за допомогою піпетки вносять в бюкс 3-4 краплі H_2O_2 (3%), закривають бюкс склянню кришкою і зважують на аналітичних терезах.

$m(\text{бюкса}) -$

$m(\text{бюкса з наважкою}) -$

$m(\text{наважки}) -$

Маса взятого для аналізу гідроген пероксиду повинна бути близько 0,2 г.

У бюкс з гідроген пероксидом вносять приблизно наполовину дистильованої води. Вміст бюкса через лійку вносять у мірну колбу на 100 см³, бюкс декілька разів ополіскують дистильованою водою, води додають до розчину в мірній колбі. Доводять дистильованою водою об'єм колби до риски і ретельно перемішують. Отримують 100 см³ розчину H₂O₂.

З цього об'єму відбирають аліквоту 10 см³, переносять в колбу для титрування, додають 5 см³ розчину сульфатної кислоти c(½ H₂SO₄)=2 моль/дм³.

Бюретку заповнюють робочим титрованим розчином калій перманганату і титрують до появи слабо-рожевого забарвлення розчину в колбі. У даному випадку нагрівати розчин, який титрується, не потрібно.

Результати титрування

Об'єм розчину H ₂ O ₂ , взятий на титрування, см ³	Об'єм робочого титрованого розчину KMnO ₄ , що пішов на титрування, см ³
V ₁ – 10	V ₁ –
V ₂ – 10	V ₂ –
V ₃ – 10	V ₃ –
V _{сеп.} – 10	V _{сеп.} –

Розрахунки за результатами титрування

$$c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_2) \cdot V(\text{H}_2\text{O}_2(\text{p})) = c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4(\text{p}))$$

$$c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_2) = \frac{c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4(\text{p}))}{V(\text{H}_2\text{O}_2(\text{p}))}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_2) \cdot V(\text{H}_2\text{O}_2(\text{p}))_{\text{загальн.}} \cdot M(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_2)}{1000}$$

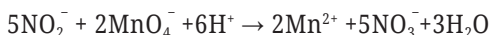
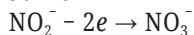
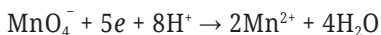
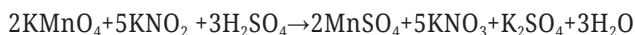
Далі розраховують масову частку H₂O₂ в медичному препараті:

$$w(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{m(\text{H}_2\text{O}_2)}{m(\text{наважки})} \cdot 100\%$$

Лабораторна робота 9

Перманганатометричне визначення вмісту NaNO_2 або KNO_2 у технічному продукті

Визначення ґрунтується на окисненні калій перманганатом нітратів (III) до нітратів (V):



У даній реакції фактор еквівалентності KMnO_4 становить $\frac{1}{5}$, а фактор еквівалентності KNO_2 – $\frac{1}{2}$.

$$M(\frac{1}{2} \text{KNO}_2) = \frac{1}{2} M(\text{KNO}_2) = \frac{85}{2} = 42,5 \text{ г/моль}$$

$$M(\frac{1}{2} \text{NaNO}_2) = \frac{1}{2} M(\text{NaNO}_2) = \frac{69}{2} = 34,5 \text{ г/моль}$$

Розрахунок наважки нітратів(III)

Готують розчин нітратів(III) з молярними концентраціями еквівалентів $0,05 \text{ моль/дм}^3$. Об'єми розчинів нітратів(III) – 100 см^3 .

$$m(\text{NaNO}_2) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{NaNO}_2) \cdot V(\text{NaNO}_2(\text{p}))_{\text{загальн.}} \cdot M(\frac{1}{2}\text{NaNO}_2)}{1000} =$$

$$= \frac{0,05 \text{ моль/дм}^3 \cdot 100 \text{ см}^3 \cdot 34,5 \text{ г/моль}}{1000} = 0,1725 \text{ г}$$

$$m(\text{KNO}_2) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{KNO}_2) \cdot V(\text{KNO}_2(\text{p}))_{\text{загальн.}} \cdot M(\frac{1}{2}\text{KNO}_2)}{1000} =$$

$$= \frac{0,05 \text{ моль/дм}^3 \cdot 100 \text{ см}^3 \cdot 42,5 \text{ г/моль}}{1000} = 0,2125 \text{ г}$$

Зважування

m(бюкса) –

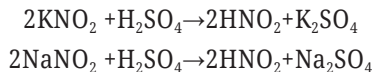
m(бюкса з наважкою) –

m(наважки) –

Хід визначення

Взяту наважку без втрат переносять у мірну колбу на 100 см³, розчиняють у дистильованій воді, доводять водою до риски, ретельно перемішують.

Оскільки нітрати(III) взаємодіють із сульфатною кислотою за рівнянням:



а нітратна(III) кислота зразу ж розкладається, то застосовують зворотний порядок титрування – титрують підкиснений розчин калій перманганату розчином нітрату(III). Для цього бюретку заповнюють приготованим розчином нітрату(III), а в колбу для титрування відбирають піпеткою розчин KMnO_4 і додають у колбу 5 см³ розчину сульфатної кислоти з $c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 2$ моль/дм³. Титрують до зникнення забарвлення розчину KMnO_4 .

Результати титрування

Об'єм досліджуваного розчину нітрату(III), що пішов на титрування, см ³	Об'єм робочого титрованого розчину KMnO_4 , взятий на титрування, см ³
$V_1 -$	$V_1 - 10$
$V_2 -$	$V_2 - 10$
$V_3 -$	$V_3 - 10$
$V_{\text{сер.}} -$	$V_{\text{сер.}} - 10$

Розрахунки за результатами титрування

$$c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4(\text{p})) = c(\frac{1}{2} \text{NaNO}_2) \cdot V(\text{NaNO}_2(\text{p}))$$

$$c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4(\text{p})) = c(\frac{1}{2} \text{KNO}_2) \cdot V(\text{KNO}_2(\text{p}))$$

$$c(\frac{1}{2} \text{NaNO}_2) = \frac{c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4(\text{p}))}{V(\text{NaNO}_2(\text{p}))}$$

$$m(\text{NaNO}_2) = \frac{c(\frac{1}{2} \text{NaNO}_2) \cdot V(\text{NaNO}_2(\text{p}))_{\text{загальн.}} \cdot M(\frac{1}{2} \text{NaNO}_2)}{1000}$$

$$w(\text{NaNO}_2) = \frac{m(\text{NaNO}_2)}{m(\text{наважки})} \cdot 100 \%$$

$$c(\frac{1}{2} \text{KNO}_2) = \frac{c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4(\text{p}))}{V(\text{KNO}_2(\text{p}))}$$

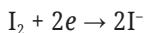
$$m(\text{KNO}_2) = \frac{c(\frac{1}{2} \text{KNO}_2) \cdot V(\text{KNO}_2(\text{p}))_{\text{загальн.}} \cdot M(\frac{1}{2} \text{KNO}_2)}{1000}$$

$$w(\text{KNO}_2) = \frac{m(\text{KNO}_2)}{m(\text{наважки})} \cdot 100 \%$$

3.2.2. Йодометрія

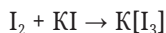
За цим методом можна визначати як окисники, так і відновники. Робочими розчинами в йодометрії є розчин йоду і натрій тіосульфату.

Окисником в йодометрії є йод. Окиснюючи різні відновники, йод відновлюється до йодид-іонів:



Нормальний редокс-потенціал $E^0_{(\text{I}_2/2\text{I}^-)} = +0,5345\text{В}$. Йод може окиснювати всі відновники, редокс-потенціал яких менше $E^0_{(\text{I}_2/2\text{I}^-)}$, а саме: SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , CN^- , SCN^- , Cr^{2+} та ін.

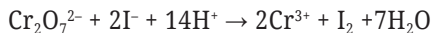
Кристалічний йод малорозчинний у воді. При 20°C в 100 г води розчиняється лише 28 мг йоду, тому для приготування стандартного розчину кристалічний йод розчиняють в насиченому розчині калій йодиду. Йод з калій йодидом утворює комплексну сполуку:



яка добре розчинна у воді. У складі комплексного аніона $[\text{I}_3]^-$ йод зберігає окисні властивості. Нормальний редокс-потенціал системи $E^0_{[\text{I}_3]^-/3\text{I}^-} = +0,5355\text{В}$, тобто окисно-відновні потенціали системи $\text{I}_2/2\text{I}^-$ і $[\text{I}_3]^-/3\text{I}^-$ є практично рівними.

Редокс-потенціал системи $[\text{I}_3]^- + 2e \rightarrow 3\text{I}^-$ не залежить від концентрації H^+ -іонів, якщо реакції відбуваються навіть в кислих розчинах.

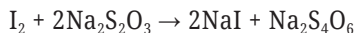
Однак, багато речовин, що містять у своєму складі атоми Оксигену, і вступають в реакції з йодид-іонами, у присутності H^+ -іонів реагують з утворенням води. Наприклад:



Тому окисно-відновні потенціали таких систем сильно залежать від концентрації у розчині H^+ -іонів:

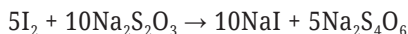
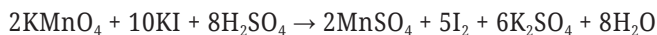
$$E_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})} = E_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})}^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot c^{14}(\text{H}^+)}{c^2(\text{Cr}^{3+})}$$

Для визначення окисників йодометричним методом використовують робочий розчин натрій тіосульфату. Натрій тіосульфат є досить сильним відновником, але стехіометрично взаємодіє тільки з йодом:



У даному випадку утворюється натрій йодид і натрій тетрагіонат.

При взаємодії з сильними окисниками натрій тіосульфат взаємодіє з утворенням суміші різних продуктів окиснення, з утворенням вільної сірки. Розчин тіосульфату використовують для титрування надлишку йоду, що додається у процесі титрування деяких відновників (наприклад, SO_3^{2-}), або йоду, що утворюється при окисненні йодидів окисниками. Наприклад:



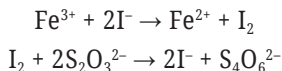
Речовини, що легко окиснюються йодом, тобто такі, редокс-потенціали систем яких менші $E_{(\text{I}_2/2\text{I}^-)}^0$, титрують безпосередньо стандартними розчинами йоду в калій йодиді – пряме йодометричне титрування. За цим методом визначають сульфіди, тіосульфати та інші сильні відновники.

Речовини, які повільно окиснюються йодом, тобто такі, редокс-потенціали систем яких наближаються за своїм значенням до $E_{[\text{I}_3]^-/\text{I}^-}^0$, визначають методом зворотного йодометричного титрування. Для цього до досліджуваного розчину додають відомий надлишок розчину $\text{K}[\text{I}_3]$, а потім, через деякий час, достатній для окиснення досліджуваної речовини, відтитровують надлишок $\text{K}[\text{I}_3]$ стандартним розчином натрій тіосульфату.

До розчину речовин, редокс-потенціал систем яких більше $E_{[\text{I}_3]^-/\text{I}^-}^0$, додають надлишок калій йодиду чи натрій йодиду, а потім

йод, що при цьому виділився в еквівалентній окиснику кількості, відтитровують стандартним розчином натрій тіосульфату. Такі методи визначення називають методами непрямого йодометричного визначення або методами титрування замісника.

За таким методом визначають, наприклад, хромати, йодати, Cl_2 , Br_2 , Cu^{2+} , Fe^{3+} та ін.:



Йодометричне титрування необхідно проводити в умовах, щоб запобігти втрати йоду через його леткість. Для цього титрують при охолодженні розчину і по можливості швидко. Треба враховувати і те, що йодид-іони окиснюються киснем повітря:



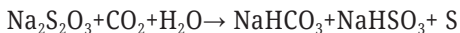
Окисненню йодид-іонів сприяє низьке значення рН розчину і дія сонячного світла. Йодометричне титрування не можна проводити в лужному середовищі. Гідроксид-іони викликають реакцію диспропорціонування йоду:



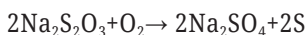
Лабораторна робота 10

Приготування та стандартизація робочого розчину натрій тіосульфату

Кристалічний натрій тіосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ є нестабільною речовиною. Він легко втрачає кристалізаційну воду, у розчині розкладається карбон(IV) оксидом:



Окиснюється навіть киснем повітря:



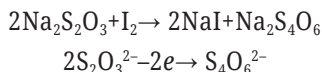
Тому стандартний титрований розчин натрій тіосульфату за точною наважкою приготувати неможливо.

Готують спочатку розчин тіосульфату з приблизною концентрацією, дають декілька днів для стабілізації приготовленого роз-

чину і після цього установлюють титр розчину за установочною речовиною.

Розчин натрій тіосульфату готують з молярними концентраціями еквівалента 0,1; 0,05; 0,02 моль/дм³.

Взаємодія натрій тіосульфату з йодом відбувається за рівнянням:



Фактор еквівалентності $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ у цій реакції становить 1/2.

$$M(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 124 \text{ г/моль}$$

Розраховують масу кристалічного натрій тіосульфату для приготування заданого об'єму (наприклад 1000 см³) розчину з приблизною молярною концентрацією еквівалента $c(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,02$ моль/дм³.

$$m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{p})) \cdot M(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{1000} =$$

$$= \frac{0,02 \text{ моль/дм}^3 \cdot 1000 \text{ см}^3 \cdot 124 \text{ г/моль}}{1000} = 2,48 \text{ г}$$

Розраховану наважку натрій тіосульфату переносять у мірну колбу на 1 дм³, розчиняють у дистильованій воді і доводять водою до риски в колбі, ретельно перемішують. Отриманий розчин переносять у склянку з темного скла, закривають скляним корком і залишають на декілька днів для стабілізації розчину.

Робочий розчин натрій тіосульфату можна приготувати із фіксалялу.

Стандартизація робочого розчину натрій тіосульфату

Для встановлення точної концентрації розчину тіосульфату можна використати різні первинні стандарти. Але найчастіше застосовують $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Концентрацію розчину натрій тіосульфату за калій дихроматом установлюють методом непрямого йодометричного визначення, методом титрування замісника, оскільки прямим титруванням дихроматом тіосульфату не можна провести розрахунки через те, що реакція відбувається з утворенням суміші продуктів реакції.

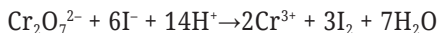
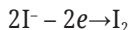
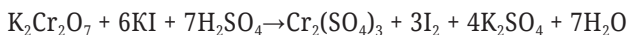
**Розрахунки наважки $K_2Cr_2O_7$
для приготування первинного стандарту**

Концентрація розчину установочної речовини $K_2Cr_2O_7$ повинна бути того ж порядку, що і концентрація робочого розчину тіосульфату.

Для розрахунку наважки $K_2Cr_2O_7$ необхідно задати об'єм його розчину і молярну концентрацію еквівалента $c(\frac{1}{2} K_2Cr_2O_7)$.

Нехай потрібно приготувати розчин $K_2Cr_2O_7$ об'ємом 100 см^3 і $c(\frac{1}{2} K_2Cr_2O_7) = 0,0200 \text{ моль/дм}^3$.

Визначаємо фактор еквівалентності $K_2Cr_2O_7$ у реакції:



Фактор еквівалентності $K_2Cr_2O_7 = \frac{1}{6}$; $M(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7) = 49,03 \text{ г/моль}$.

Маса наважки $K_2Cr_2O_7$ становитиме:

$$m(K_2Cr_2O_7) = \frac{c(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7(p)) \cdot M(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7)}{1000} =$$

$$= \frac{0,0200 \text{ моль/дм}^3 \cdot 100 \text{ см}^3 \cdot 49,03 \text{ г/моль}}{1000} = 0,098 \text{ г}$$

Оскільки практично розраховану наважку з точністю до десятитисячних грама взяти неможливо, зважують речовину так, щоб маса наважки була дуже близькою до розрахованої, а потім уточнюють концентрацію приготованого розчину $K_2Cr_2O_7$ у відповідності до практично отриманої маси дихромату:

$$c(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7) = \frac{m(\text{наважки})_{\text{пр}} \cdot 1000}{V(K_2Cr_2O_7(p)) \cdot M(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7)}$$

Взятую наважку калій дихромату без втрат переносять через лійку у мірну колбу на 100 см^3 , бюкс ополіскують декілька разів невеликими порціями дистильованої води, ці води додають у мірну колбу. Речовину у колбі розчиняють, доводять об'єм колби дистильованою водою до 100 см^3 , ретельно перемішують.

Таким чином, отримують 100 см³ титрованого установочного розчину калій дихромату.

При роботі з калій дихроматом і його розчином слід пам'ятати, що сполуки Хрому із ступенем окиснення +6 є токсичними. Це вимагає акуратності при роботі з хроматами і дихроматами.

Зважування

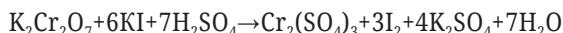
m(бюкса) –

m (бюкса з наважкою) –

m (наважки) –

Хід визначення

Приготований стандартний розчин з установленим титром калій дихромату об'ємом точно 10 см³ за допомогою піпетки переносять у колбу для титрування, додають 5-7 см³ розчину KI (w = 20%) і такий же об'єм розчину H₂SO₄ (с(½ H₂SO₄) = 2 моль/дм³). Накривають колбу скляною пластинкою або годинниковим склом для попередження втрат йоду через його леткість, ставлять колбу в темне місце на 5 хвилин для проходження реакції:



Після цього йод, що виділився, відтитрують розчином тіосульфату, яким заповнена бюретка. Спочатку, поки видно забарвлення йоду, титрують без індикатора. Коли ж розчин у колбі для титрування набуде солом'яно-жовтого забарвлення, додають близько 1 см³ розчину крохмалю і продовжують титрувати до переходу синього забарвлення у слабко зелене від одної краплі розчину Na₂S₂O₃.

Слабко зелене забарвлення розчину у колбі для титрування обумовлене присутністю у розчині гідратованих йонів Cr³⁺.

Результати титрування

Об'єм титрованого розчину K ₂ Cr ₂ O ₇ , взятий на титрування, см ³	Об'єм робочого розчину Na ₂ S ₂ O ₃ , що пішов на титрування, см ³
V ₁ – 10	V ₁ –
V ₂ – 10	V ₂ –
V ₃ – 10	V ₃ –
V _{сеп.} – 10	V _{сеп.} –

Розрахунки концентрації розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

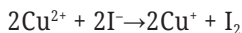
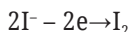
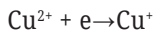
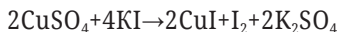
$$c(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (\text{p})) = c(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{p}))$$

$$c(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{c(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{p}))}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{p}))}$$

Лабораторна робота 11

Йодометричне визначення $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ у технічному продукті

Визначення базується на окисних властивостях Cu^{2+} -іонів:



Фактор еквівалентності $\text{CuSO}_4 = \frac{1}{4}$; $M(\frac{1}{4} \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 249,7 \text{ г/моль}$.

Розрахунки наважки технічного мідного купоросу

Концентрація розчину купрум сульфату повинна бути того ж порядку, що і розчину натрій тіосульфату. Об'єм приготованого розчину CuSO_4 задається. Нехай цей об'єм становить 100 см^3 .

$$\begin{aligned} m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) &= \frac{c(\frac{1}{4} \text{CuSO}_4) \cdot V(\text{CuSO}_4(\text{p})) \cdot M(\frac{1}{4} \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{1000} = \\ &= \frac{0,02 \text{ моль/дм}^3 \cdot 100 \text{ см}^3 \cdot 249,7 \text{ г/моль}}{1000} = 0,4994 \text{ г} \end{aligned}$$

Зважування

$m(\text{бюкса})$ –

$m(\text{бюкса з наважкою})$ –

$m(\text{наважки})$ –

Практична маса наважки повинна не набагато відрізнятись від розрахованої, але визначена з точністю до десятитисячних грама.

Хід визначення

Взяту наважку $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ без втрат переносять у мірну колбу на 100 см^3 . Бюкс ополіскують декілька разів невеликими порціями дистильованої води, ці води додають у мірну колбу. Речовину у колбі розчиняють, доводять об'єм колби дистильованою водою до 100 см^3 , ретельно перемішують. У конічну колбу вносять 10 см^3 отриманого розчину CuSO_4 , додають $5\text{-}7 \text{ см}^3$ розчину KI ($w = 20\%$) і такий же об'єм розчину H_2SO_4 ($c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ моль/дм}^3$). Колбу накривають скляною пластинкою або годинниковим склом для попередження втрат йоду через його леткість, ставлять колбу в темне місце на 5 хвилин для завершення реакції. Після цього вміст колби титрують титрованим розчином натрій тіосульфату спочатку без індикатора до того моменту, коли розчин із скаламученим в ньому осадом буде мати світло-жовте забарвлення. В кінці титрування в колбу додають близько 1 см^3 розчину крохмалю і закінчують титрування до зникнення синього забарвлення вмісту колби від одної краплі розчину натрій тіосульфату. Осад CuI має забарвлення слонов'ї кістки.

Результати титрування

Об'єм досліджуваного розчину CuSO_4 , взятий на титрування, см^3	Об'єм робочого титрованого розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, що пішов на титрування, см^3
$V_1 - 10$	$V_1 -$
$V_2 - 10$	$V_2 -$
$V_3 - 10$	$V_3 -$
$V_{\text{сер.}} - 10$	$V_{\text{сер.}} -$

Розрахунки за результатами титрування

$$c(\frac{1}{2} \text{CuSO}_4) \cdot V(\text{CuSO}_4(\text{p})) = c(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{p}))$$

$$c(\frac{1}{2} \text{CuSO}_4) = \frac{c(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{p}))}{V(\text{CuSO}_4(\text{p}))}$$

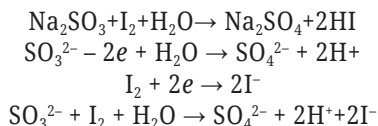
$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\frac{1}{2} \text{CuSO}_4) \cdot V(\text{CuSO}_4(\text{p})) \cdot M(\frac{1}{2} \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{1000}$$

$$w(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{m(\text{наважки техн. прод.})} \cdot 100\%$$

Лабораторна робота 12

Йодометричне визначення Na_2SO_3 у технічному продукті

Визначення засноване на реакції:



У даній реакції фактор еквівалентності SO_3^{2-} становить $\frac{1}{2}$, а $M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_3) = 63$ г/моль.

Розрахунок наважки Na_2SO_3

Готують розчин Na_2SO_3 з молярною концентрацією еквівалента $c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0,05$ моль/дм³. Об'єм розчину – 100 см³.

$$\begin{aligned} m(\text{Na}_2\text{SO}_3) &= \frac{c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{p}))_{\text{загальн.}} \cdot M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_3)}{1000} = \\ &= \frac{0,05 \text{ моль / дм}^3 \cdot 100 \text{ см}^3 \cdot 63 \text{ г / моль}}{1000} = 0,315 \text{ г} \end{aligned}$$

Зважують кристалічний Na_2SO_3 так, щоб маса наважки не дуже відрізнялася від розрахованої, але була точно відома

Наважку кількісно переносять у мірну колбу на 100 см³, розчиняють у дистильованій воді, доводять водою до риски колби, ретельно перемішують. Отримують 100 см³ досліджуваного розчину.

Зважування

$m(\text{бюкса})$ –
 $m(\text{бюкса з наважкою})$ –
 $m(\text{наважки})$ –

Приготування робочого титрованого розчину йоду

Кристалічний йод не відповідає вимогам до первинних стандартів і за наважкою приготувати титрований розчин неможливо. Він сублимується, тобто переходить з кристалічного стану відразу в газоподібний, минаючи рідкий стан, малорозчинний у воді, розчин йоду боїться світла, титр розчину змінюється у процесі зберігання.

Тому спочатку готують розчин йоду в розчині калій йодиду з приблизною концентрацією.

Фактор еквівалентності йоду в реакції з Na_2SO_3 і натрій тіосульфатом дорівнює $\frac{1}{2}$, відповідно $M(\frac{1}{2} \text{I}_2) = 126,9$ г/моль.

Розраховують масу наважки кристалічного йоду для отримання заданого об'єму розчину із заданою концентрацією.

Нехай треба приготувати 2000 см^3 розчину йоду з $c(\frac{1}{2} (\text{I}_2)) = 0,05$ моль/дм³.

Тоді маса наважки буде:

$$m(\text{I}_2) = \frac{c(\frac{1}{2} (\text{I}_2)) \cdot V(\text{I}_2(\text{p}))_{\text{зар.}} \cdot M(\frac{1}{2} (\text{I}_2))}{1000} = \\ = \frac{0,05 \text{ моль / дм}^3 \cdot 2000 \text{ см}^3 \cdot 126,9 \text{ г / моль}}{1000} = 12,69 \text{ г}$$

Зважування

m(бюкса) –

m(бюкса з наважкою) –

m(наважки) –

Взяту наважку кількісно переносять в мірну колбу на 2 дм^3 , розчиняють у насиченому розчині KI, доводять цим же розчином об'єм до 2 дм^3 , перемішують. Отриманий розчин переносять у посудину із темного скла з пришліфованим скляним корком і залишають на деякий час у темряві для стабілізації розчину.

Потім стандартизують отриманий розчин йоду за вторинним стандартом – титрованим робочим розчином натрій тіосульфату.

У колбу для титрування відбирають піпеткою аліквоту розчину йоду і титрують титрованим розчином натрій тіосульфату з додаванням крохмалю до зникнення синього забарвлення.

Робочий розчин йоду можна також приготувати із фіксаналу.

Хід визначення

Досліджуваній розчин Na_2SO_3 не титрують стандартним розчином йоду прямим методом через низьку швидкість реакції. Застосовують метод зворотного титрування. Для цього точно взятий піпеткою об'єм 10 см^3 досліджуваного розчину Na_2SO_3 переносять у колбу для титрування, додають точно відомий надлишковий

об'єм робочого титрованого розчину йоду, надлишок якого потім відтитровують стандартним розчином натрій тіосульфату.

Результати титрування

Об'єм досліджуваного розчину Na ₂ SO ₃ , взятий на титрування, см ³	Об'єм робочого титрованого розчину йоду, внесений у колбу для титрування, см ³	Об'єм робочого титрованого розчину Na ₂ S ₂ O ₃ , що пішов на титрування залишку йоду, см ³
V ₁ – 10	V ₁ – 15	V ₁ –
V ₂ – 10	V ₂ – 15	V ₂ –
V ₃ – 10	V ₃ – 15	V ₃ –
V _{сер.} – 10	V _{сер.} – 15	V _{сер.} –

Після внесення у колбу для титрування розчинів Na₂SO₃ і йоду колбу закривають скляною пластинкою і залишають у темряві на 5 хвилин для проходження реакції. Далі розчин у колбі титрують розчином натрій тіосульфату за раніше означеною методикою.

Розрахунки за результатами титрування

$$c(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{n(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{p}))}$$

$$c(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{I}_2) \cdot V(\text{I}_2(\text{p})) - c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{p}))}{V(\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{p}))}$$

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{p}))_{\text{загальн.}} \cdot M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_3)}{1000}$$

$$w(\text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_3)}{m(\text{наважки})} \cdot 100 \%$$

Лабораторна робота 13

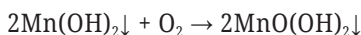
Кількісне визначення розчиненого у природній воді кисню за методом Вінклера

Вода при контакті з повітрям насичується киснем, рівноважна концентрація якого залежить від атмосферного тиску, температури

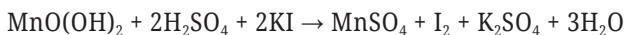
та концентрації у воді солей. Мінералізація природних вод зменшує розчинність кисню на 0,04–0,08 мг/дм³ на кожні 1000 мг солей в залежності від температури.

Концентрація кисню у поверхневих водах суші може змінюватись практично від 0 до 14-15 мг/дм³, а у більшості випадків знаходиться в межах 6-10 мг/дм³ і залежить від впливу двох груп протилежно спрямованих процесів. До першої групи процесів, що ведуть до збагачення води киснем, належить абсорбція кисню з атмосфери та його виділення рослинами при фотосинтезі, інтенсивність якого значною мірою залежить від температури та рівня освітлення природного водного об'єкта. До другої групи процесів, які зменшують вміст кисню у воді, належать біохімічне окиснення органічних речовин та хімічне окиснення відновників (Fe²⁺, Mn²⁺, NO₂⁻, H₂S і ін.). Внаслідок цього в незабруднених водах концентрація розчиненого кисню в літній період вища, ніж взимку, і також вища в поверхневих шарах у порівнянні з придонними. Оскільки основним постачальником кисню в поверхневій воді є фотосинтез водними рослинами, то найбільше насичення води киснем спостерігається приблизно о 14-15 годині, а найменше – приблизно о 4-6 годині ранку.

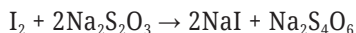
Йодометричне визначення розчиненого у воді кисню за методом Вінклера ґрунтується на його взаємодії у лужному середовищі з манган(II) гідроксидом:



При цьому відбувається фіксація розчиненого кисню. При розчиненні утвореного осаду MnO(OH)₂ у кислоті (pH < 1) у присутності надлишку калій йодиду виділяється йод, кількість якого еквівалентна вмісту розчиненого кисню:



Йод, що виділився, титрують розчином натрій тіосульфату у присутності індикатора крохмалю:



За кількістю витраченого на титрування тіосульфату можна розрахувати вміст кисню у воді. Мінімальна кількість кисню, яку можна визначити за цим методом, становить 0,05 мг/дм³.

Визначенню кисню у природній воді заважають великі кількості суспендованих речовин (зависей). Їх видаляють, додаючи до 1 дм³

проби води перед фіксацією кисню 10 см³ розчину алюмокалієвого галуноу (w=10%) та 2 см³ концентрованого розчину амоніаку. Після відстоювання пробу за допомогою сифона переносять у кисневу склянку. Якщо проба містить органічні зависі, які погано осідають, її освітлюють, оскільки ці речовини можуть спричинити зменшення концентрації кисню внаслідок інтенсивної життєдіяльності мікроорганізмів, для яких ці органічні речовини є поживним субстратом. Освітлення проби проводять додаючи 10 см³ суміші сульфанілової кислоти та меркурій(II) хлориду (32 г сульфанілової кислоти та 56 г меркурій(II) хлориду розчиняють у 1 дм³ води).

При високому вмісті у воді органічних сполук, хімічне споживання кисню в яких перевищує 15 мг/дм³, вводять поправку на їх окиснення йодом. Для цього до окремої порції води вводять надлишок робочого розчину йоду. Частина йоду йде на окиснення органічних домішок, а залишок йоду відтитрують розчином тіосульфату. Об'єм розчину тіосульфату, витраченого на титрування, віднімають від об'єму, використаного на титрування після фіксації кисню.

Якщо у пробі вміст нітратного Нітрогену перевищує 0,05 мг/дм³, тоді перед розчиненням осаду MnO(OH)₂ в кислоті вносять у склянку кілька краплин розчину сульфанілової кислоти (w=40%).

Йони Fe³⁺ в кількостях, менших за 1 мг/дм³, не заважають визначенню кисню, але при високій концентрації (до 200 мг/дм³) необхідно їх зв'язати в комплекс додаванням 1 см³ розчину калій флуориду (w=40%) на 1 дм³ води.

Хід визначення

Для точного визначення об'єму досліджуваної води застосовують кисневі склянки. Для калібровки суху склянку з пришліфованою пробкою зважують з точністю до 0,01 г. Потім заповнюють її по вінця дистильованою водою і закривають пробкою так, щоб у склянці не залишилось пухирців повітря, витирають і знову зважують. Об'єм склянки розраховують за формулою:

$$V = \frac{m_1 - m_2}{\rho}$$

де m_1 – маса склянки з водою, г;

m_2 – маса склянки без води, г;

ρ – густина води при температурі зважування, г/см³ (в інтервалі температур 15-20°C можна прийняти $\rho=1$ г/см³).

Заповнюють склянку природною водою по вінця, щоб на внутрішній поверхні не залишилось пухирців повітря, і вводять окремими піпетками 1 см³ розчину MnSO₄ (с(MnSO₄)=1 моль/дм³) та 1 см³ лужного розчину KI, який готують наступним чином: 15 г KI розчиняють у 20 см³ дистильованої води і 50 г NaOH розчиняють у 50 см³ дистильованої води; отримані розчини зливають разом і доводять об'єм дистильованою водою до 100 см³; якщо розчин каламутний, його фільтрують крізь скляну вату.

Піпетку, за допомогою якої вносять відповідний розчин, занурюють до половини склянки і в міру витікання розчину піпетку піднімають. Після внесення лужного розчину калій йодиду склянку швидко закривають корком так, щоб не залишилось пухирців повітря, і перемішують. При цьому утворюється осад Mn(OH)₂, який частково окиснюється до MnO(OH)₂ розчиненим у воді киснем. Осад залишають відстоюватись не менше 10 хвилин і додають із піпетки 5 см³ розведеної (1:4) сульфатної кислоти.

Піпетку спочатку занурюють майже до поверхні осаду і в міру витікання розчину її повільно піднімають так, щоб осад не скаламутився. Частина прозорого розчину, який при цьому виливається із склянки, не впливає на результат аналізу. Склянку закривають корком і розчин перемішують. При цьому йодид окиснюється до йоду, а осад Mn(OH)₂ та MnO(OH)₂ розчиняється. Відбирають піпеткою 50 см³ розчину, переносять у конічну колбу на 250 см³ і титрують розчином натрій тіосульфату (с(½ Na₂S₂O₃)=0,05 моль/дм³) спочатку без індикатора до світло-жовтого забарвлення розчину, а потім дотитровують з індикатором крохмалем до зникнення синього забарвлення розчину.

Вміст розчиненого у воді кисню розраховують за формулою:

$$P(O_2) = \frac{V \cdot c \cdot M(\frac{1}{2}O) \cdot 1000 \cdot V_1}{50(V_1 - 2)}, \text{ мг/дм}^3$$

де P – масова концентрація, мг/дм³;

c – молярна концентрація еквівалента розчину натрій тіосульфату, моль/дм³;

V – об'єм розчину натрій тіосульфату, витраченого на титрування, см³;

- V_1 – об’єм води, взятої на дослідження вмісту кисню, см³;
 2 – об’єм води, який вилився при фіксації розчиненого кисню, см³;
 50 – об’єм розчину, взятого для титрування йоду, що виділився, розчином натрій тіосульфату, см³;
 $M(\frac{1}{2}O)$ – молярна маса еквівалента Оксигену, г/моль; $M(\frac{1}{2}O) = 8,0$ г/моль.

3.2.3. Цериметрія

Цериметрія – титриметричний метод кількісного аналізу, заснований на застосуванні як окисника солей Ce(IV), який у кислих розчинах є сильним окисником. Приєднуючи електрон, він відновлюється до Ce(III):



Флуорид-іони утворюють дуже стійкі комплекси з Ce(IV), що сильно знижує редокс-потенціал. Як окисник Ce(IV) має переваги у порівнянні з $KMnO_4$ та $K_2Cr_2O_7$: при титруванні не утворюється побічних та проміжних продуктів, хлоридна кислота не заважає титруванню, розчини солей Ce(IV) довгий час стійкі. Розчини церій(IV) сульфату зберігають свій титр у відсутності відновників навіть при тривалому кип’ятінні.

Титрування солями Ce(IV) необхідно проводити в кислих розчинах, оскільки солі Ce(IV) легко гідролізуються з утворенням осаду $Ce(OH)_4$.

При титруванні розчином церій(IV) сульфатом заважають фосфат-іони, оскільки осаджується церій(IV) фосфат, але осад розчиняється, якщо молярна концентрація еквівалента хлоридної кислоти в розчині перевищує 1 моль/дм³.

Зазвичай, як робочий розчин у цериметрії застосовують розчин церій(IV) сульфату з $c(\frac{1}{1}(Ce(SO_4)_2)) = 0,1$ моль/дм³ в розчині сульфатної кислоти ($c(\frac{1}{2}H_2SO_4) = 1,0$ моль/дм³). Для приготування робочого розчину можна брати комплексну сіль $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$.

Для встановлення кінцевої точки титрування застосовують різні індикатори: фероїн, нітрофероїн та інші заміщені о-фенантроліну з переходом забарвлення від червоного (відновлена форма) до блідо-

блакитного (окиснена форма); 2,2'-дипіридил, N-фенілантраніловоу кислоту, трифенілметанові барвники тощо, а також кінець титрування можна встановити потенціометрично.

Лабораторна робота 14

Приготування та стандартизація робочого розчину церій(IV) сульфату

Церій (IV) сульфат не відповідає вимогам до первинних стандартів. Через велику окисну здатність Ce^{4+} окиснює всі сполуки у розчині, редокс-потенціал яких менший +1,44 В, тому розчин церій(IV) не стабільний. Спочатку готують розчин церій(IV) сульфату з концентрацією приблизно 0,1 моль/дм³, а потім отриманий розчин стандартизують за стандартним установочним розчином щавлевої кислоти, натрій або амоній оксалату чи йодометричним методом за допомогою вторинного стандарту – розчину натрій тіосульфату.

Приготування робочого розчину церій(IV) сульфату

Розраховують масу наважки $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ для приготування робочого розчину з приблизною молярною концентрацією еквівалента 0,1 моль/дм³ за формулою:

$$m(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(^{1/1}\text{Ce}(\text{SO}_4)_2) \cdot V(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2(\text{p})) \cdot M(^{1/1}\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})}{1000} \text{ г}$$

В окисно-відновних реакціях фекв. $(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2)$ дорівнює 1, а молярна маса еквівалента $M(^{1/1}\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 404 \text{ г/моль}$.

Нехай треба приготувати 500 см³ робочого розчину церій(IV) сульфату з $c(^{1/1}\text{Ce}(\text{SO}_4)_2) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$. Тоді маса наважки буде:

$$m(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,1 \text{ моль/дм}^3 \cdot 500 \text{ см}^3 \cdot 404 \text{ г/моль}}{1000} = 20,2 \text{ г}$$

Зважування

m(бюкса) –

m(бюкса з наважкою) –

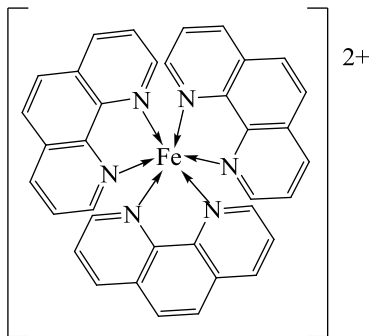
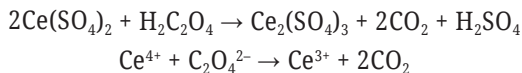
m(наважки) –

Зважують розраховану наважку в бюксі, переносять у мірну колбу на 500 см³, розчиняють у дистильованій воді, додають 20 см³ концентрованої сульфатної кислоти; якщо необхідно, нагрівають, охолоджують до кімнатної температури і доводять об'єм розчину до 500 см³, ретельно перемішують.

Стандартизують робочий розчин церій(IV) сульфату за щавлевою кислотою. Стандартний титрований розчин щавлевої кислоти готують за наважкою як це описано в роботі «Приготування та стандартизація робочого розчину KMnO₄». Концентрація установочного розчину щавлевої кислоти теж повинна бути порядку 0,1 моль/дм³ з точністю до 0,0002 моль/дм³.

У конічну колбу для титрування об'ємом 250 см³ вносять точно 10 см³ стандартного титрованого розчину щавлевої кислоти з точно відомою молярною концентрацією еквівалента, додають 5 см³ розчину сульфатної кислоти (с(1/2H₂SO₄) = 2,0 моль/дм³), одну краплю розчину фероїну (с=0,025 моль/дм³). Титрують розчин щавлевої кислоти краплинами при постійному перемішуванні до переходу забарвлення фероїну з червоного до блакитного при додаванні до реакційної суміші понад еквівалентної краплі розчину церій(IV) сульфату. Ця надлишкова крапля церій(IV) сульфату окиснює фероїн, а його окиснена форма має блакитне забарвлення.

Взаємодія церій(IV) сульфату зі щавлевою кислотою відбувається за рівнянням:



Фероїн

(інтенсивно-червоне забарвлення)

Результати титрування

Об'єм розчину щавлевої кислоти, взятий для титрування, см ³	Об'єм розчину Ce(SO ₄) ₂ , що пішов на титрування, см ³
V ₁ – 10	V ₁ –
V ₂ – 10	V ₂ –
V ₃ – 10	V ₃ –
V _{сеп.} – 10	V _{сеп.} –

Розрахунки молярної концентрації еквівалента робочого розчину Ce(SO₄)₂

$$c(^{1/2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{p})) = c(^{1/1}\text{Ce}(\text{SO}_4)_2) \cdot V(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2(\text{p}))$$

$$c(^{1/1}\text{Ce}(\text{SO}_4)_2) = \frac{c(^{1/2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{p}))}{V(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2(\text{p}))} \text{ моль/дм}^3$$

Лабораторна робота 15

**Кількісне визначення вмісту
аскорбінової кислоти у фармацевтичному препараті
цериметричним методом**

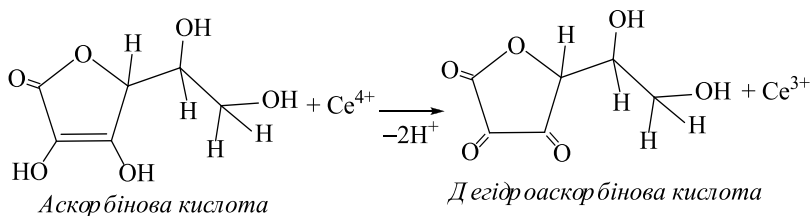
Аскорбінова кислота є досить сильним відновником, тому легко окиснюється до дегідроаскорбінової кислоти (ДГАК) за рахунок ендіольних гідроксильних груп. Цей процес зворотний, під дією сильних відновників дегідроаскорбінова кислота відновлюється до аскорбінової.

Аскорбінова кислота є похідним L-гулонової кислоти: 2,3-ендіол-1,4-лактону L-гулонової кислоти.

Нормальний редокс-потенціал системи $E_{\text{АК/ДГАК}}^0 = +0,18\text{В}$. Окисно-відновний потенціал цієї системи у значній мірі залежить від рН розчину. З підвищенням кислотності розчину він зростає.

При окисненні аскорбінової кислоти до дегідроаскорбінової фактор еквівалентності $f_{\text{екв. (АК)}} = 1/2$, а еквівалент $f_{\text{екв. (АК)}} \text{АК} = 1/2 \text{АК}$.

Аскорбінова кислота відновлює багато неорганічних і органічних речовин, в тому числі церати. На цьому заснований метод визначення аскорбінової кислоти окисненням її солями Ce(IV).



Розрахунки наважки для аналізу аскорбінової кислоти

Оскільки робочий розчин церій(IV) сульфату має молярну концентрацію еквівалента порядку 0,1 моль/дм³, то й розчин досліджуваної аскорбінової кислоти повинен бути такого ж порядку – 0,1 моль/дм³.

Наважку аскорбінової кислоти для аналізу розраховують за формулою:

$$m(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6) = \frac{c(1/2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6(\text{p})) \cdot M(1/2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6)}{1000} \text{ г}$$

Молярна маса еквівалента аскорбінової кислоти у реакції її окиснення до дегідроаскорбінової кислоти $M(1/2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6) = 88 \text{ г/моль}$.

Розчину досліджуваної речовини для аналізу багато готувати не треба, достатньо 100 см³, щоб провести декілька титрувань.

$$m(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6) = \frac{0,1 \text{ моль/дм}^3 \cdot 100 \text{ см}^3 \cdot 88 \text{ г/моль}}{1000} = 0,88 \text{ г}$$

Зважування

- m(бюкса) –
- m(бюкса з наважкою) –
- m(наважки) –

Хід визначення

Зважують у бюксі на аналітичних терезах чи вагах розраховану наважку досліджуваної проби в межах 0,88 г з точність до 0,0002 г, переносять у мірну колбу на 100 см³, розчиняють у дистильованій воді і доводять об'єм дистильованою водою до 100 см³. Ретельно перемішують.

Відбирають аликвоту приготованого розчину піпеткою точно 10 см³ і вносять цей об'єм у конічну колбу для титрування, додають 5 см³ розчину сульфатної кислоти ($c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=2,0$ моль/дм³), одну краплю розчину фероїну. Бюретку заповнюють робочим титрованим розчином церій(IV) сульфату. Досліджуваний розчин титрують до переходу забарвлення з червоного до блакитного.

Результати титрування

Об'єм розчину аскорбінової кислоти, взятий для титрування, см ³	Об'єм робочого титрованого розчину церій(IV) сульфату, що пішов на титрування, см ³
V ₁ – 10	V ₁ –
V ₂ – 10	V ₂ –
V ₃ – 10	V ₃ –
V _{сер.} – 10	V _{сер.} –

Розрахунки за результатами титрування

$$c(1/1\text{Ce}(\text{SO}_4)_2) \cdot V(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2(\text{p})) = c(1/2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6(\text{p}))$$

$$c(1/2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6) = \frac{c(1/1\text{Ce}(\text{SO}_4)_2) \cdot V(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2(\text{p}))}{V(\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6(\text{p}))} \text{ моль/дм}^3$$

$$m(\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6) = \frac{c(1/2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6(\text{p}))_{\text{заг.}} \cdot M(1/2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6)}{1000} \text{ г}$$

Далі розраховують масову частку аскорбінової кислоти в технічному продукті:

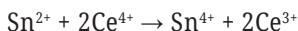
$$w(\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6)}{m(\text{наважки})} 100\%$$

Лабораторна робота 16

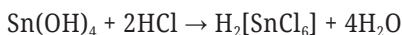
Кількісне визначення $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в технічному продукті цериметричним методом

Визначення базується на окисненні катіонів Sn^{2+} церій(IV) сульфатом у кислому середовищі до катіонів Sn^{4+} . Катіони Sn^{2+}

є сильними відновниками. Нормальний редокс-потенціал системи $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ становить +0,15В, а $E^0_{(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})} = +1,44\text{В}$, тому SnCl_2 легко окиснюється $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$:



Катіони Sn^{4+} у водному розчині сильно гідролізуються з утворенням осаду $\text{Sn}(\text{OH})_4$ білого кольору. При додаванні до такої системи концентрованої хлоридної кислоти осад $\text{Sn}(\text{OH})_4$ розчиняється з утворенням комплексної сполуки, у якій $\text{Sn}(\text{IV})$ знаходиться у складі комплексного аніона:



При дії інших кислот, наприклад, H_2SO_4 , $\text{Sn}(\text{IV})$ у середовищі з $\text{pH} < 5,0$ знаходиться у формі катіона Sn^{4+} .

Розрахунки наважки для аналізу вмісту $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в технічному продукті

Досліджуваний продукт необхідно перевести в розчин з такою молярною концентрацією еквівалента речовини SnCl_2 , як і концентрація робочого розчину церій(IV) сульфату – порядку 0,1 моль/дм³.

У реакції окиснення SnCl_2 до SnCl_4 церій(IV) сульфатом фактор еквівалентності $f_{\text{екв.}}(\text{SnCl}_2) = 1/2$.

Розрахунок наважки проводять за формулою:

$$m(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(1/2\text{SnCl}_2) \cdot V(\text{SnCl}_2(\text{p})) \cdot M(1/2\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{1000} \text{ г}$$

Молярна маса еквівалента $M(1/2\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 112,4 \text{ г/моль}$.

Для дослідження достатньо приготувати 100 см³ розчину станум(II) хлориду. Тоді наважка буде:

$$m(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,1 \text{ моль/дм}^3 \cdot 100 \text{ см}^3 \cdot 112,4 \text{ г/моль}}{1000} = 1,124 \text{ г}$$

Зважування

m(бюкса) –

m (бюкса з наважкою) –

m (наважки) –

Хід визначення

На аналітичних терезах чи вагах зважують досліджуваний продукт порядку 1,124 г з точністю до 0,0002 г. Відношення фактичної наважки до розрахованої є поправочний коефіцієнт до молярної концентрації еквівалента отриманого розчину.

Взяту наважку технічного продукту станум(II) хлориду кількісно переносять у мірну колбу на 100 см³, вносять приблизно половину колби розбавленої сульфатної кислоти ($c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,0$ моль/дм³), розчиняють речовину перемішуванням вмісту колби, доводять об'єм дистильованою водою до 100 см³, ретельно перемішують.

Відбирають піпеткою аликвоту отриманого розчину точно 10 см³, вносять у конічну колбу для титрування, додають одну краплю розчину фероїну. Для зручності титрування можна збільшити об'єм рідини в колбі додавши трохи дистильованої води. Титрують робочим титрованим розчином церій(IV) сульфату до переходу забарвлення вмісту колби з червоного до блакитного.

Результати титрування

Об'єм розчину стануму(II) хлориду, взятий для титрування, см ³	Об'єм розчину церію(IV) сульфату, що пішов на титрування, см ³
V ₁ – 10	V ₁ –
V ₂ – 10	V ₂ –
V ₃ – 10	V ₃ –
V _{сер.} – 10	V _{сер.} –

Розрахунки за результатами титрування

$$c(1/2\text{SnCl}_2) \cdot V(\text{SnCl}_2(\text{p})) = c(1/1\text{Ce}(\text{SO}_4)_2) \cdot V(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2(\text{p}))$$

$$c(1/2\text{SnCl}_2) = \frac{c(1/1\text{Ce}(\text{SO}_4)_2) \cdot V(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2(\text{p}))}{V(\text{SnCl}_2(\text{p}))} \text{ моль/дм}^3$$

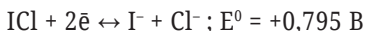
$$\begin{aligned} & m(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \\ & = \frac{c(1/2\text{SnCl}_2) \cdot V(\text{SnCl}_2(\text{p}))_{\text{зар.}} \cdot M(1/2\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{1000} \text{ г} \end{aligned}$$

Масова частка $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у технічному продукті становить:

$$w(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{m(\text{наважки})} 100\%$$

3.2.4. Йодхлориметрія

Йодохлориметрія – титриметричний метод визначення відновників. Титрантом методу є розчин йоду монохлориду ICl, в якому окисником є йод зі ступенем окиснення +1. Окиснюючи різні відновники, може сам відновлюватись до I₂ або I⁻:



Редокс-потенціал системи залежить від концентрації хлоридної кислоти, яка є обов'язковим компонентом системи.

Відновлення I⁺ до I⁻ відбувається, якщо ΔE системи не перевищує ~ 0,4 В; відновлення до I₂ – якщо ΔE системи знаходиться в межах +0,4 ÷ +0,6 В.

Йодохлориметричне титрування схоже на йодометрію, але має переваги:

- розчини йоду монохлориду більш стійкі, ніж розчини йоду;
- редокс-потенціал $E^0_{(\text{ICl}/\text{I}^-)} + \text{Cl}^- > E^0_{(\text{I}_2/2\text{I}^-)}$ (0,795 та 0,545 В відповідно);
- на відміну від йодометрії, при титруванні методом заміщення у йодхлориметрії реакції відбуваються незворотно.

Цим методом можна визначати ціаніди, гексаціаноферати(II), тіосечовину, похідні ароматичних амінів, фенолів та інших речовин, редокс-потенціал систем яких менше +1,19 В.

Титрант готується як вторинний стандартний розчин. Зазвичай застосовується розчин йоду монохлориду з молярною концентрацією еквівалента 0,1 моль/дм³. Його отримують окисненням йодид-іонів йодат-іонами у середовищі концентрованої хлоридної кислоти:



Концентрованої хлоридної кислоти в розчині повинно бути не менше 100 см³ в 1 дм³ приготованого розчину.

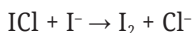
Робочий розчин йоду монохлориду може бути тільки вторинним стандартом. Його можна стандартизувати за установочними речовинами, які відповідають вимогам до первинних стандартів, є по відношенню до йоду монохлориду відновниками, а також такими речовинами, як наприклад, Na₂S₂O₃ (вторинний стандарт).

В реакціях окиснення різних відновників фактор еквівалентності ICl становить $1/2$, коли відбувається відновлення I^+ до I^- .

У йодхлориметрії застосовують пряме, зворотне титрування та титрування замісника.

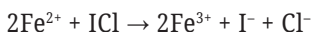
Прямим титруванням визначають сильні відновники, редокс-потенціали систем яких набагато менші від редокс-потенціалу системи $\text{E}^0_{2\text{ICl}/\text{I}_2} + 2\text{Cl}^-$. Це Sn^{2+} , SCN^- , SO_3^{2-} , CN^- , S^{2-} , аскорбінова кислота та ін.

При прямому титруванні застосовують як індикатор розчин крохмалю або органічні розчинники. При окисненні досліджуваних речовин йод зі ступенем окиснення I^+ відновлюється до йодид-іонів. При додаванні до реакційної суміші надлишкової краплі розчину йоду монохлориду відбувається окиснення йодид-іонів, яких у кінці титрування в розчині вже багато, до вільного I_2 :



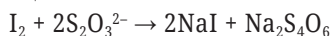
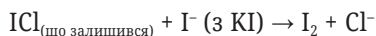
Вільний йод з крохмалем утворює комплекс синього забарвлення. Якщо був застосований органічний розчинник, йод, що виділився, переходить при струшуванні в органічну фазу, яка набуває за рахунок I_2 фіолетового забарвлення. Проте реакція утворення йод-крохмального комплексу синього забарвлення більш чутлива.

Зворотне титрування застосовують для визначення відновників, редокс-потенціал систем яких не набагато менший $\text{E}^0_{\text{ICl}/\text{I}^+} + \text{Cl}^- = +0,795\text{В}$, і реакція відбувається повільно. Як приклад, можна навести реакцію окиснення йонів Fe^{2+} йоду монохлоридом:



$$\text{E}^0_{\text{ICl}/\text{I}^+ + \text{Cl}^-} = +0,795\text{ В}; \text{E}^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = +0,77\text{ В}$$

Йони Fe^{2+} окислюються ICl дуже повільно. Тоді до досліджуваного розчину додають відомий надлишок розчину ICl і залишають на певний час для проходження реакції. Йод монохлорид, що залишився після окиснення даного відновника, визначають йодометрично. Для цього до розчину, що титрують, додають надлишок калій йодиду. Йодид-іони взаємодіють з йод монохлоридом, що залишився в розчині після окиснення відновника, і виділяється еквівалентна кількість вільного йоду, який визначають титруванням розчином тіосульфату:

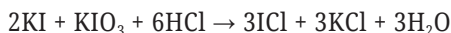


Лабораторна робота 17

Приготування та стандартизація робочого розчину йод(I) хлориду

Для приготування робочого розчину йод(I) хлориду з приблизною молярною концентрацією еквівалента 0,1 моль/дм³ необхідно взяти наважки 5,53 г калій йодиду та 3,55 г калій йодату.

Йод(I) хлориду утворюється за реакцією:



Наважки калій йодиду та калій йодату переносять у колбу з притертою пробкою, додають 50 см³ дистильованої води, 40 см³ концентрованої хлоридної кислоти ($\rho=1,17$ г/см³) і збовтують до розчинення I₂, який утворюється в реакції:



Потім додають 10 см³ хлороформу для екстракції йоду з водної фази в органічну. Переносять у ділильну лійку і суміш енергійно збовтують. Йод переходить у хлороформний шар і забарвлює його в червоно-фіолетовий колір. До вмісту ділильної лійки додають краплинами розчин KIO₃ (w=1%), сильно збовтують до знебарвлення хлороформного шару. При цьому відбувається окиснення I₂ з хлороформного шару йодатом до йод(I) хлориду у середовищі хлоридної кислоти:



Утворений йод(I) хлорид у хлороформі не розчиняється; хлороформний шар знебарвлюється.

Якщо хлороформний шар спочатку був безбарвний, то в ділильну лійку додають краплинами розчин калій йодиду (w=1%) до появи слабо-рожевого забарвлення хлороформного шару внаслідок реакції:



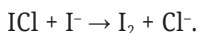
Виділений йод і обумовлює слабо-рожеве забарвлення хлороформного шару. Потім додають краплинами розчин калій йодату (w=1%) до зникнення забарвлення хлороформного шару. При цьому

відбувається відновлення надлишку KIO_3 до I^- за наявності в системі концентрованої хлоридної кислоти.

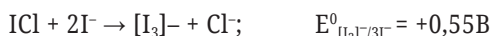
Вміст ділильної лійки залишають до розшарування водного та хлороформного шарів. Після цього водний шар зливають, переносять у мірну колбу на 1 дм^3 і доводять водою до риски колби. Розчин повинен мати лимонно-жовте забарвлення.

Стандартизують робочий розчин йод(I) хлориду за стандартним розчином натрій тіосульфату.

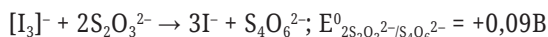
Визначення проводиться за методом титрування замісника. При додаванні до розчину йод(I) хлориду надлишку розчину калій йодиду відбувається окиснення йодид-іонів розчином йод(I) хлоридом:



$$E^0_{2\text{ICl}/\text{I}_2+2\text{Cl}^-} = +1,19\text{В}; \quad E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = +0,545\text{В}$$



Виділяється еквівалентна йод(I) хлориду кількість вільного йоду I_2 , який і є замісником йод(I) хлориду. А далі йод, що виділився, відтитровують стандартним титрованим розчином натрій тіосульфату:



По відношенню до I_2 чи $[\text{I}_3]^-$ тіосульфат-іон є сильним відновником, його редокс-потенціал набагато менший редокс-потенціалу $\text{I}_2/2\text{I}^-$ чи $[\text{I}_3]^-/3\text{I}^-$.

Хід визначення

Відбирають піпеткою аліквотний об'єм точно 10 см^3 приготованого робочого розчину йод(I) хлориду, переносять у колбу для титрування, додають 10 см^3 розчину калій йодиду ($w=20\%$), закривають колбу пробкою чи скляною пластинкою, залишають на 15 хв. у темному місці для проходження реакції між йод(I) хлоридом і калій йодидом. Закривання колби необхідне для того, щоб уникнути звитрювання йоду, який утворюється в реакції. Необхідно також змити в колбу можливі частки йоду з пробки чи пластинки, що закривали колбу.

Йод, що виділився, відтитровують стандартним титрованим розчином натрій тіосульфату. Оскільки розчин від виділеного йоду має червоно-фіолетове забарвлення, то спочатку титрувати такий

розчин можна без індикатора до солом'яного забарвлення розчину і тільки в кінці титрування додають розчин крохмалю. Вміст колби набуває синього забарвлення. Продовжують титрувати до зникнення забарвлення розчину, яке утримується не менше 30 с.

Результати титрування

Об'єм розчину йод(I) хлориду, взятий для титрування, см ³	Об'єм титрованого розчину натрій тіосульфату, що пішов на титрування, см ³
V ₁ – 10	V ₁ –
V ₂ – 10	V ₂ –
V ₃ – 10	V ₃ –
V _{сер.} – 10	V _{сер.} –

Розрахунки за результатами титрування

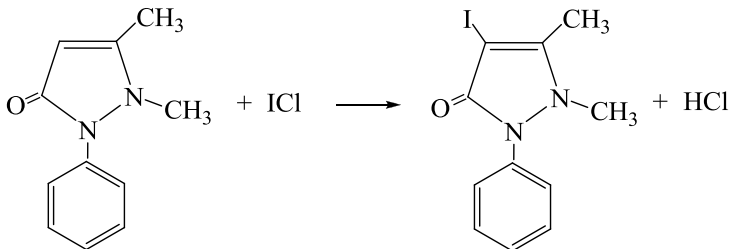
$$c(^{1/2}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{p})) = c(^{1/2}\text{ICl}) \cdot V(\text{ICl}(\text{p}))$$

$$c(^{1/2}\text{ICl}) = \frac{c(^{1/2}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{p}))}{V(\text{ICl}(\text{p}))} \text{ моль/дм}^3$$

Лабораторна робота 18

Визначення масової частки фенізону у фармацевтичному препараті

Визначення базується на окисненні фенізону (феніл-2,3-диметилпіразол-5-он – антипірін) йодом монохлоридом до феніл-2,3-диметил-4-йод-5-ону:



Фактор еквівалентності фенізону в цій реакції дорівнює $1/2$.

Молярна маса еквівалента фенізону визначається:

$$M(1/2C_{11}H_{12}N_2O) = M(C_{11}H_{12}N_2O) \cdot f_{\text{екв.}} = 94 \text{ г/моль}$$

$$E^0_{(Cl^-/Cl)} = +795\text{В}; \quad E^0_{(I_3^-/I^-)} = +0,55\text{В}$$

Порівняйте наведені редокс-потенціали для визначення напрямку протікання окисно-відновних реакцій.

Хід визначення

Оскільки молярна концентрація еквівалента йод(I) хлориду порядку $0,1 \text{ моль/дм}^3$, то й розчин досліджуваного препарату фенізону теж треба приготувати такої ж концентрації. Для дослідження достатньо приготувати 100 см^3 досліджуваного розчину. Розраховують наважку досліджуваного препарату для приготування 100 см^3 розчину з молярною концентрацією еквівалента $0,1 \text{ моль/дм}^3$ за формулою:

$$m(C_{11}H_{12}N_2O) = \frac{c(1/2C_{11}H_{12}N_2O) \cdot V(C_{11}H_{12}N_2O(p)) \cdot M(1/2C_{11}H_{12}N_2O)}{1000} \text{ г}$$

$$m(C_{11}H_{12}N_2O) = \frac{0,1 \text{ моль/дм}^3 \cdot 100 \text{ см}^3 \cdot 94 \text{ г/моль}}{1000} = 0,94 \text{ г}$$

Зважування

$m(\text{бюкса}) -$

$m(\text{бюкса з наважкою}) -$

$m(\text{наважки}) -$

Взяту наважку фенізону з точністю до $0,0002 \text{ г}$ кількісно переносять у мірну колбу на 100 см^3 , розчиняють у дистильованій воді, доводять об'єм колби водою до риски, ретельно перемішують.

Відбирають аліквотний об'єм точно 10 см^3 приготованого розчину фенізону, вносять у конічну колбу для титрування, додають одну краплю розчину KI ($w=1\%$), 2 см^3 розчину крохмалю ($w=0,5\%$) і титрують стандартним розчином йод(I) хлориду до переходу синього забарвлення в блідо-фіолетове.

Результати титрування

Об'єм розчину феніazonу, взятий для титрування, см ³	Об'єм титрованого робочого розчину йод(I) хлориду, що пішов на титрування, см ³
V ₁ – 10	V ₁ –
V ₂ – 10	V ₂ –
V ₃ – 10	V ₃ –
V _{сер.} – 10	V _{сер.} –

Розрахунки за результатами титрування

$$c(^{1/2}C_{11}H_{12}N_2O) \cdot V(C_{11}H_{12}N_2O(p)) = c(^{1/2}ICl) \cdot V(ICl(p))$$

$$c(^{1/2}C_{11}H_{12}N_2O) = \frac{c(^{1/2}ICl) \cdot V(ICl(p))}{V(C_{11}H_{12}N_2O(p))} \text{ моль/дм}^3$$

$$m(^{1/2}C_{11}H_{12}N_2O) = \frac{c(^{1/2}C_{11}H_{12}N_2O) \cdot V(C_{11}H_{12}N_2O(p))_{\text{зар.}} \cdot M(^{1/2}C_{11}H_{12}N_2O)}{1000} \text{ г}$$

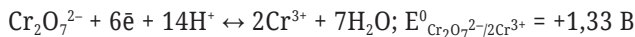
Масова частка феніazonу в препараті визначається за формулою:

$$w(C_{11}H_{12}N_2O) = \frac{m(^{1/2}C_{11}H_{12}N_2O)}{m(\text{наважки})} \cdot 100\%$$

3.2.5. Хроматометрія

Хроматометрія – титриметричний метод кількісного визначення відновників. Титрантом методу є розчин калій дихромату.

У кислому середовищі дихромат-іони окиснюють відповідні відновники, а Хром зі ступенем окиснення +6 переходить у стан зі ступенем окиснення +3:



Редокс-потенціал системи $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$ сильно залежить від концентрації йонів H⁺.

Стандартний титрований розчин калій дихромату готують як первинний стандарт за наважкою $K_2Cr_2O_7$.

У цьому методі кінцеву точку титрування визначають із застосуванням окисно-відновних індикаторів, які змінюють своє забарв-

лення при певному значенні редокс-потенціалу системи, що титрується. Застосовують індикатори дифеніламін, фенілантранілову кислоту та ін. Для визначення кінцевої точки титрування застосовуються також інструментальні методи: потенціометричні, кондуктометричні, амперометричні та інші.

Найбільш часто у цьому методі застосовується розчин калій дихромату з молярною концентрацією еквівалента 0,1 моль/дм³. Молярна маса еквівалента K₂Cr₂O₇ у реакціях окиснення становить 49,03 г/моль.

Калій дихромат менш сильний окисник, ніж калій перманганат ($E^0_{\text{KMnO}_4/\text{Mn}^{2+}} = +1,52 \text{ В}$), проте його титрований розчин можна приготувати за наважкою K₂Cr₂O₇ як первинний стандарт, на відміну від KMnO₄. Кислі розчини K₂Cr₂O₇ дуже стійкі; при кип'ятінні таких розчинів калій дихромат не розкладається. Титрувати розчином калій дихромату можна у присутності хлоридної кислоти чи хлоридів, оскільки йони Cr₂O₇²⁻ не окиснюють хлорид-іони до Cl₂, на відміну від калій перманганату. Хроматометрію широко застосовують при титруванні Fe²⁺ у розчині хлоридної кислоти ($c(1/1\text{HCl}) = 1\text{-}2 \text{ моль/дм}^3$).

Метод можна застосовувати й для визначення катіонів, які не є відновниками, але утворюють малорозчинні хромати, наприклад, Ba²⁺, Pb²⁺, Ag⁺.

Хроматометрія застосовується також для визначення багатьох органічних речовин, що легко окиснюються калій дихроматом.

Лабораторна робота 19

Приготування робочого титрованого розчину K₂Cr₂O₇

Калій дихромат відповідає вимогам до первинних стандартів, а тому робочий титрований розчин K₂Cr₂O₇ можна приготувати за наважкою речовини.

Нехай треба приготувати 500 см³ робочого розчину K₂Cr₂O₇ з молярною концентрацією еквівалента 0,1000 моль/дм³.

Фактор еквівалентності K₂Cr₂O₇ $f_{\text{екв.}} = 1/6 \cdot M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 49,03 \text{ г/моль}$. Наважка K₂Cr₂O₇ для приготування робочого титрованого розчину калій дихромату розраховується за формулою:

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{p})) \cdot M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{1000} \text{ г}$$

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{0,1000 \text{ моль/дм}^3 \cdot 500 \text{ см}^3 \cdot 49,03 \text{ г/моль}}{1000} = 2,4515 \text{ г}$$

Зважування

m(бюкса) –

m (бюкса з наважкою) –

m (наважки) –

Розраховану наважку калій дихромату взяти практично неможливо, виходячи з можливостей зважування. Тоді беруть таку наважку цієї речовини, яка дуже близька до розрахованої, і визначають поправочний коефіцієнт до планованої концентрації:

$$K = \frac{\text{практично взята наважка}}{\text{теоретично розрахована наважка}}$$

Практично взятую наважку $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ х.ч. кількісно переносять у мірну колбу на 500 см^3 , розчиняють у дистильованій воді, доводять об'єм водою до риски колби, ретельно перемішують. Отриманий розчин переносять у склянку і використовують як робочий титрований розчин в хроматометрії.

Лабораторна робота 20

Визначення масової частки гідрокінону в технічному продукті

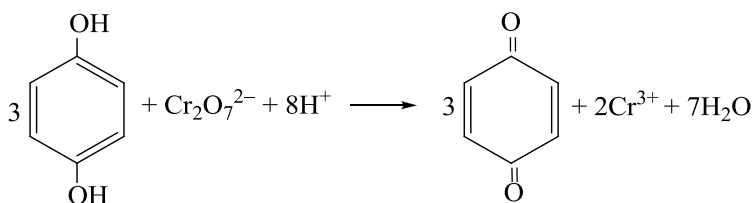
Гідрокінон (*n*-діоксибензен) – двоатомний фенол, є сильним відновником: $E^0_{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2/\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+} = +0,7\text{В}$. Погано розчиняється у холодній воді, бензені. У 100г води при 15°C розчиняється 6 г гідрокінону, добре розчиняється в гарячій воді, етанолі, діетиловому етері. У водному розчині гідрокінон окиснюється киснем повітря, розчини набувають бурого забарвлення. При окисненні гідрокінону спочатку утворюється хінгідрон – молекулярна сполука гідрокінону і *n*-бензохінону, а потім – *n*-бензохінон. *n*-Бензохінон проявляє

окисні властивості, легко відновлюється до гідрохінону, має золотисто-жовте забарвлення. Як і гідрохінон, у холодній воді розчиняється погано, а в гарячій – добре. Тому для визначення гідрохінону за реакціями його окиснення до *p*-бензохінону титрувати треба гарячі розчини.

Гідрохінон в основному застосовується як сильний відновник, а також у виробництві різних барвників. В аналітичній хімії хінгідрон застосовується для визначення рН розчинів, гідрохінон застосовують як відновник для фотометричного визначення Р, Si, As, Мо, Ті, W та ін. При фотометричному визначенні Р, Si, As гідрохінон застосовується для відновлення Мо(IV) до Мо(V) у гетерополікислотах. При цьому з'являється синє забарвлення розчинів.

Гідрохінон легко окиснюється калій дихроматом навіть у кислому середовищі, хоча у лужному середовищі окиснюється швидше.

Редокс-потенціал системи $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ у кислому середовищі дорівнює +1,33В і окиснення гідрохінону калій дихроматом у кислому середовищі відбувається за рівнянням реакції:



У цій реакції фактор еквівалентності гідрохінону $f_{\text{екв.}} = 1/2$; молярна маса еквівалента $M(1/2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2) = M(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2) \cdot f_{\text{екв.}} = 55 \text{ г/моль}$.

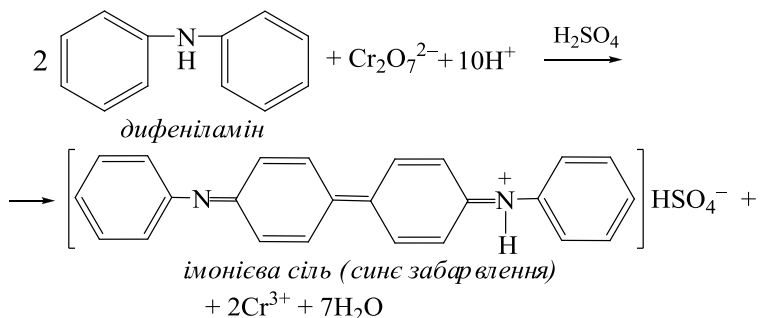
Хід визначення

Оскільки титрант – розчин $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – приготований з молярною концентрацією еквівалента 0,1 моль/дм³, то й розчин досліджуваного гідрохінону готують з приблизно такою ж концентрацією, тобто у розчині, взятому для титрування, повинна бути така кількість гідрохінону, щоб на титрування пішло близько 10 см³ розчину калій дихромату. Це означає, що у розчині для титрування має бути порядку 0,001 моль-екв. гідрохінону – 0,055 г.

Наважку гідрохінону близько 0,055 г, взятую з точністю до 0,0002 г кількісно переносять у конічну колбу для титрування, розчиняють

у приблизно 20 см³ гарячої дистильованої води, додають близько 15 см³ хлоридної кислоти ($c(\frac{1}{4}\text{HCl}) = 4,0$ моль/дм³), 3 краплі розчину дифеніламіну ($w=1\%$) у концентрованій H_2SO_4 і гарячий розчин ($\sim 50^\circ\text{C}$) титрують стандартним розчином $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ до переходу забарвлення від зеленого (забарвлення Cr^{3+}) до фіолетового.

Кінцеву точку титрування визначають за допомогою редокс-індикатора дифеніламіну. Дифеніламін окиснюється дихромат-іонами до сполуки, що має синє забарвлення. В кінці титрування додавати титрант треба краплями дуже повільно при енергійному перемішуванні розчину.



Розрахунки за результатами титрування

Речовини взаємодіють у еквівалентних співвідношеннях:

- $n(\frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2) = n(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$
- $c(\frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2) \cdot V(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2(\text{p})) = n(\frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2)$
- $c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{p})) = n(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$
- $n(\frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2) = n(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{p}))$

$$n(\frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2) = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2)}{M(\frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2)} \text{ моль}$$

5. $m(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2) = n(\frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2) \cdot M(\frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2)$
 $V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{p}))$ – об'єм розчину калій дихромату, що пішов на титрування $m(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2)$. Звідси:

$$6. m(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2) = c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{p})) \cdot M(\frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2)$$

Масова частка гідрокінону в досліджуваному препараті становить:

$$7. w(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2) = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2)}{m(\text{наважки})} 100\%$$

3.3. Титриметричні методи осадження

Титриметричні методи осадження базуються на використанні при титруванні реакцій, які супроводжуються утворенням малорозчинних сполук.

До розчину досліджуваної речовини додають еквівалентну кількість осаджувача у вигляді стандартного розчину.

До реакцій в осаджувальному титруванні пред'являються такі вимоги:

– утворений осад повинен бути практично нерозчинним ($K_s^0 \leq 10^{-10} - 10^{-12}$);

– реакція осадження повинна відбуватися швидко, кількісно, стехіометрично, без утворення пересичених розчинів;

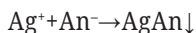
– у процесі осадження не повинні відбуватись реакції співосадження;

– повинна бути надійна можливість фіксувати точки еквівалентності.

Серед титриметричних методів осадження найбільше значення мають аргентометрія, роданометрія, меркурометрія.

Аргентометрія

Метод заснований на застосуванні як осаджувача стандартного розчину аргентум(I) нітрату:



Метод застосовується головним чином для кількісного визначення галогенід-іонів, а також для визначення Ag^+ -іонів. В останньому випадку робочим розчином є титрований розчин NaCl чи KCl .

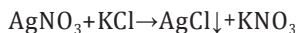
Лабораторна робота 21

1. Приготування та стандартизація робочого розчину аргентум(I) нітрату

Робочий розчин AgNO_3 застосовується у визначенні за методом Мора.

Кристалічний AgNO_3 не відповідає вимогам до первинних стандартів. Під дією світла аргентум(I) нітрат розкладається.

Робочий розчин AgNO_3 є вторинним стандартом, готується не за вихідною наважкою AgNO_3 . Спочатку отримують розчин з приблизною концентрацією $0,1$ моль/дм³ або $0,05$ моль/дм³, а потім стандартизують цей розчин за хімічно чистими NaCl чи KCl . Взаємодія між аргентум(I) нітратом і калій хлоридом відбувається за рівнянням:



Індикатором для встановлення точки еквівалентності є розчин K_2CrO_4 . Застосування цього індикатора засновано на тому, що при титруванні хлорид-іонів у присутності CrO_4^{2-} в першу чергу осаджуються Cl^- . $\text{DP}(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$; $\text{S}(\text{AgCl}) = 1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Після повного осадження хлорид-іонів надлишкова крапля AgNO_3 викликає утворення цегляно-червоного осаду Ag_2CrO_4 . $\text{DP}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2,1 \cdot 10^{-12}$; $\text{S}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 8,1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

Приготування робочого розчину AgNO_3

Розраховують наважку аргентум(I) нітрату для приготування заданого об'єму (наприклад, 1000 см^3) розчину із заданою молярною концентрацією еквівалента.

Фактор еквівалентності AgNO_3 в усіх реакція становить $1/1$. $M(1/1 \text{ AgNO}_3) = 169,87 \text{ г/моль}$.

Нехай необхідно приготувати 1000 см^3 розчину AgNO_3 з $c(1/1 \text{ AgNO}_3) = 0,05$ моль/дм³. Тоді:

$$\begin{aligned} m(\text{AgNO}_3) &= \frac{c(1/1 \text{ AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3(\text{p})) \cdot M(1/1 \text{ AgNO}_3)}{1000} = \\ &= \frac{0,05 \text{ моль/дм}^3 \cdot 1000 \text{ см}^3 \cdot 169,87 \text{ г/моль}}{1000} = 8,4935 \text{ г} \end{aligned}$$

Взяту наважку кількісно переносять у мірну колбу на 1 дм³, розчиняють у дистильованій воді і доводять водою до риски колби, ретельно перемішують. Отриманий розчин може бути злегка мутним, якщо в дистильованій воді, що використана для приготування розчину, були присутні хлорид-іони. У такому разі отриманий розчин слід профільтрувати через щільний фільтр. Профільтрований розчин AgNO₃ переносять у склянку із темного скла, закриту скляним корком.

Стандартизація робочого розчину AgNO₃

Як первинний стандарт використовують титрований розчин NaCl чи KCl.

Розраховують масу наважки хімічно чистого KCl для приготування установочного титрованого розчину калій хлориду заданого об'єму і заданої концентрації. Причому, концентрація установочного розчину повинна бути такого ж порядку, що і концентрація робочого розчину AgNO₃.

Нехай треба приготувати 100 см³ титрованого розчину калій хлориду з молярною концентрацією еквівалента 0,05 моль/дм³. Фактор еквівалентності KCl в усіх реакція становить 1/1; M(1/1 KCl)=74,6 г/моль.

$$\begin{aligned} m(\text{KCl})_{\text{теор}} &= \frac{c(1/1 \text{ KCl}) \cdot V(\text{KCl}(p)) \cdot M(1/1 \text{ KCl})}{1000} = \\ &= \frac{0,05 \text{ моль} / \text{дм}^3 \cdot 100 \text{ см}^3 \cdot 74,6 \text{ г} / \text{моль}}{1000} = 0,3730 \text{ г} \end{aligned}$$

Як вже зазначалося, взяти розраховану масу з точністю до десятитисячних грама неможливо. Тоді беруть наважку так, щоб вона не набагато відрізнялася від розрахованої і уточнюють концентрацію розчину, виходячи з практично взятої маси речовини, за фактором перерахунку:

1. $F = \frac{m_{\text{пр.}}}{m_{\text{теор.}}}$
2. $c(\text{KCl})_{\text{теор}} = \frac{m(\text{KCl})_{\text{теор.}} \cdot 1000}{V(1/2(\text{KCl}(p))) \cdot V(\text{KCl})}$
3. $c(\text{KCl})_{\text{пр.}} = F \cdot c_{\text{теор.}}$

Стандартизація робочого розчину AgNO_3 за титрованим розчином KCl

Бюретку заповнюють робочим розчином AgNO_3 , концентрацію якого треба встановити з точністю до десятитисячних моль/дм³.

У колбу для титрування піпеткою вносять 10 см³ титрованого розчину KCl , додають близько 1 см³ розчину K_2CrO_4 ($w = 5\%$). Титрують розчином AgNO_3 при енергійному перемішуванні вмісту колби для встановлення адсорбційної рівноваги. Кінець титрування визначається в той момент, коли жовте забарвлення рідини із скаламученим осадом набуде від одної краплі розчину AgNO_3 червонуватий відтінок.

Результати титрування

Об'єм титрованого установочного розчину KCl , взятий на титрування, см ³	Об'єм робочого розчину AgNO_3 , що пішов на титрування, см ³
$V_1 - 10$	$V_1 -$
$V_2 - 10$	$V_2 -$
$V_3 - 10$	$V_3 -$
$V_{\text{сер.}} - 10$	$V_{\text{сер.}} -$

Розрахунки концентрації робочого розчину AgNO_3

$$c(\frac{1}{2} \text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3(p)) = c(\frac{1}{2} \text{KCl}) \cdot V(\text{KCl}(p))$$

$$c(\frac{1}{2} \text{AgNO}_3) = \frac{c(\frac{1}{2} \text{KCl}) \cdot V(\text{KCl}(p))}{V(\text{AgNO}_3(p))}$$

2. Приготування та стандартизація робочого розчину амоній роданіду

Робочий розчин NH_4SCN застосовується у титриметричних визначеннях за методом Фольгарда.

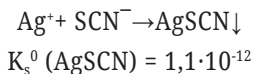
Роданіди легко окиснюються, не відповідають вимогам до первинних стандартів. Тому за наважкою приготувати стандартний робочий розчин неможливо.

У роданометричному методі Фольгарда титриметричного аналізу застосовують стандартні розчини амоній тіоціанату або калій тіоціанату з молярними концентраціями еквівалента 0,1 моль/дм³ чи 0,05 моль/дм³.

У методі Фольгарда робочим розчином є також розчин аргентум(I) нітрату.

Методом прямого титрування визначають Ag^+ -іони та SCN^- -іони у присутності індикатора – солей Fe(III) у вигляді залізоамонійного галуну $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

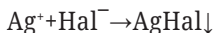
Визначення солей Аргентуму засновано на реакції:



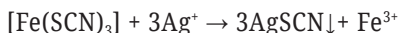
Після повного осадження Ag^+ -іонів надлишкова крапля титранту реагує з Fe^{3+} -іонами з утворенням водорозчинних комплексів, що містять йони $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$, а також $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$.

Непрямий метод Фольгарда передбачає пряме титрування досліджуваного йона розчином AgNO_3 , але до досліджуваного розчину галогеніду, підкисненого нітратною кислотою, додають індикатор – розчин залізоамонійного галуну та невелику кількість (близько $0,1 \text{ см}^3$) розчину NH_4SCN ($c(1/1 \text{ NH}_4\text{SCN}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$) та титрують до зникнення червоного забарвлення $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$, що утворюється при взаємодії Fe^{3+} -іонів з SCN^- -іонами.

Спочатку Ag^+ -іони взаємодіють з галогенід-іонами:

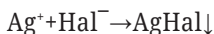


Надлишкова крапля реагенту AgNO_3 взаємодіє з забарвленим $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$, внаслідок чого розчин над осадом знебарвлюється:

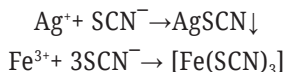


У методі зворотного титрування використовується 2 робочих розчини – розчин AgNO_3 та розчин NH_4SCN або KSCN .

До розчину галогеніду, що аналізується, додають у надлишку певний об'єм стандартного розчину AgNO_3 :



Надлишок Ag^+ -іонів відтитровують стандартним розчином NH_4SCN у присутності індикатора – розчину залізоамонійного галуну:



У кінцевій точці титрування розчин над осадом забарвлюється в червоний колір.

Приготування робочого розчину амоній роданіду

Розраховують масу наважки кристалічного NH_4SCN для приготування заданого об'єму робочого розчину з приблизною молярною концентрацією еквівалента.

Нехай треба приготувати 1000 см^3 робочого розчину NH_4SCN з молярною концентрацією еквівалента $0,05 \text{ моль/дм}^3$.

Фактор еквівалентності NH_4SCN в усіх реакціях становить $1/1$.

$$M(1/1\text{NH}_4\text{SCN}) = 76 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{NH}_4\text{SCN}) = \frac{c(1/1\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN}(p)) \cdot M(1/1\text{NH}_4\text{SCN})}{1000} =$$

$$= \frac{0,05 \text{ моль / дм}^3 \cdot 1000 \text{ см}^3 \cdot 76 \text{ г / моль}}{1000} = 3,8 \text{ г}$$

Отриману наважку переносять у мірну колбу на 1 дм^3 , розчиняють у дистильованій воді і доводять водою до риски колби, ретельно перемішують.

Стандартизація отриманого робочого розчину NH_4SCN

Розчин NH_4SCN , концентрацію якого треба встановити, вносять у бюретку. Розчин AgNO_3 з установленою концентрацією відбирають піпеткою 10 см^3 в колбу для титрування, додають близько $0,5 \text{ см}^3$ індикатора – розчину залізоамонійного галуну і титрують розчином NH_4SCN енергійно перемішуючи вміст колби до появи червонуватого забарвлення розчину, яке не зникає протягом 30 секунд.

Результати титрування

Об'єм титрованого розчину AgNO_3 , взятий на титрування, см^3	Об'єм робочого розчину NH_4SCN , що пішов на титрування, см^3
$V_1 - 10$	$V_1 -$
$V_2 - 10$	$V_2 -$
$V_3 - 10$	$V_3 -$
$V_{\text{сеп.}} - 10$	$V_{\text{сеп.}} -$

Розрахунок концентрації робочого розчину NH_4SCN

$$c(\frac{1}{4}\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN}(p)) = c(\frac{1}{4}\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3(p))$$

$$c(\frac{1}{4}\text{NH}_4\text{SCN}) = \frac{c(\frac{1}{4}\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3(p))}{V(\text{NH}_4\text{SCN}(p))}$$

Лабораторна робота 22**1. Аргентометричне визначення хлоридів і бромідів за методом Мора**

Цей метод застосовується тільки для визначення хлоридів і бромідів і непридатний для визначення йодидів і роданідів, титрування яких супроводжується утворенням колоїдних систем і адсорбцією, що унеможлиблює встановлення кінцевої точки титрування. Метод не можна застосовувати в кислих і сильно лужних середовищах. У кислому середовищі індикатор цього методу $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ переходить у $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, який утворює при взаємодії з робочим розчином AgNO_3 червоний осад $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, що розчиняється в кислоті. У сильно лужному середовищі утворюється AgOH і Ag_2O . Тому рН середовища при титруванні за цим методом повинен бути не меншим 6,5 і не більше 10. Йони, які утворюють з хромат-іонами осаді відповідних хроматів, заважають визначенню за методом Мора. За цим методом не можна титрувати забарвленні розчини, що маскують забарвлення аргентум(I) хромату в точці еквівалентності. Титруванню за цим методом заважають також аніони, які з Ag^+ -іонами робочого розчину утворюють малорозчинні сполуки.

Для дослідження беруть кристалічний NaCl , NaBr , KCl , KBr . Фактори еквівалентності цих речовин в усіх реакціях становлять $\frac{1}{4}$. Молярні маси еквівалентів наступні:

$$M(\frac{1}{4}\text{NaCl}) = 58,5 \text{ г/моль}; \quad M(\frac{1}{4}\text{NaBr}) = 103 \text{ г/моль}$$

$$M(\frac{1}{4}\text{KCl}) = 74,5 \text{ г/моль}; \quad M(\frac{1}{4}\text{KBr}) = 119 \text{ г/моль}$$

Для приготування розчинів цих речовин із заданим об'ємом і молярною концентрацією еквівалентів розраховують наважки. Нехай заданий об'єм – 100 см^3 , молярна концентрація еквівалента

повинна бути такого ж порядку, як і концентрація приготованого робочого розчину AgNO_3 , тобто $0,05$ моль/дм³.

$$m(\text{NaCl}) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl(p)}) \cdot M(\frac{1}{2}\text{NaCl})}{1000} = \\ = \frac{0,05 \text{ моль / дм}^3 \cdot 100 \text{ см}^3 \cdot 58,5 \text{ г / моль}}{1000} = 0,2925 \text{ г}$$

$$m(\text{KCl}) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{KCl}) \cdot V(\text{KCl(p)}) \cdot M(\frac{1}{2}\text{KCl})}{1000} = \\ = \frac{0,05 \text{ моль / дм}^3 \cdot 100 \text{ см}^3 \cdot 74,5 \text{ г / моль}}{1000} = 0,3725 \text{ г}$$

$$m(\text{NaBr}) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{NaBr}) \cdot V(\text{NaBr(p)}) \cdot M(\frac{1}{2}\text{NaBr})}{1000} = \\ = \frac{0,05 \text{ моль / дм}^3 \cdot 100 \text{ см}^3 \cdot 103 \text{ г / моль}}{1000} = 0,5150 \text{ г}$$

$$m(\text{KBr}) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{KBr}) \cdot V(\text{KBr(p)}) \cdot M(\frac{1}{2}\text{KBr})}{1000} = \\ = \frac{0,05 \text{ моль / дм}^3 \cdot 100 \text{ см}^3 \cdot 119 \text{ г / моль}}{1000} = 0,5950 \text{ г}$$

Зважування

- m(бюкса) –
- m (бюкса з наважкою) –
- m (наважки) –

Хід визначення

Взяту наважку без втрат переносять у мірну колбу на 100 см^3 , розчиняють у дистильованій воді, доводять водою до риски колби, ретельно перемішують.

Бюретку заповнюють робочим розчином AgNO_3 . Відбирають піпеткою 10 см^3 приготованого розчину хлориду в колбу для титрування, додають до цього розчину близько 1 см^3 розчину K_2CrO_4 ($w=5\%$) і титрують енергійно перемішуючи вміст колби до переходу жовтого забарвлення до червоного відтінку від однієї краплі розчину AgNO_3 .

Результати титрування

Об'єм розчину відповідного галогеніду, взятий на титрування, см ³	Об'єм робочого титрованого розчину AgNO ₃ , що пішов на титрування, см ³
V ₁ – 10	V ₁ –
V ₂ – 10	V ₂ –
V ₃ – 10	V ₃ –
V _{сеп.} – 10	V _{сеп.} –

Розрахунки за результатами титрування

$$c(\frac{1}{2}\text{NaHal}) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3(\text{p}))}{V(\text{NaHal}(\text{p}))}$$

$$c(\frac{1}{2}\text{NaHal}) = \frac{n(\frac{1}{2}\text{NaHal})}{V(\text{NaHal})_{\text{зар.}}} = \frac{m(\text{NaHal})}{M(\frac{1}{2}\text{NaHal}) \cdot V(\text{NaHal})_{\text{зар.}}}$$

$$m(\text{NaHal}) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{NaHal}) \cdot V(\text{NaHal}(\text{p}))_{\text{зар.}} \cdot M(\frac{1}{2}\text{NaHal})}{1000}$$

$$w(\text{NaHal}) = \frac{m(\text{NaHal})}{m(\text{наважки})} \cdot 100\%$$

$$c(\frac{1}{2}\text{KHal}) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3(\text{p}))}{V(\text{KHal}(\text{p}))}$$

$$c(\frac{1}{2}\text{NaHal}) = \frac{n(\frac{1}{2}\text{NaHal})}{V(\text{NaHal})_{\text{зар.}}} = \frac{m(\text{NaHal})}{M(\frac{1}{2}\text{NaHal}) \cdot V(\text{NaHal})_{\text{зар.}}}$$

$$m(\text{KHal}) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{KHal}) \cdot V(\text{KHal}(\text{p}))_{\text{зар.}} \cdot M(\frac{1}{2}\text{KHal})}{1000}$$

$$w(\text{KHal}) = \frac{m(\text{KHal})}{m(\text{наважки})} \cdot 100\%$$

2. Роданометричне визначення галогенідів за методом Фольгарда

За методом Фольгарда можна визначати також йодиди. Фактори еквівалентності NaI і KI в усіх реакціях становлять $\frac{1}{2}$.

Молярні маси еквівалентів цих речовин такі:

$$M(\frac{1}{2}\text{NaI}) = 150 \text{ г/моль}; \quad M(\frac{1}{2}\text{KI}) = 166 \text{ г/моль}.$$

Розрахунки наважок кристалічних NaI і KI для отримання розчинів об'ємом по 100 см³ з молярними концентраціями еквівалентів 0,05 моль/дм³:

$$m(\text{NaI}) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{NaI}) \cdot V(\text{NaI}(\text{p})) \cdot M(\frac{1}{2}\text{NaI})}{1000} = \frac{0,05 \text{ моль/дм}^3 \cdot 100 \text{ см}^3 \cdot 150 \text{ г/моль}}{1000} = 0,750 \text{ г}$$

$$m(\text{KI}) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{KI}) \cdot V(\text{KI}(\text{p})) \cdot M(\frac{1}{2}\text{KI})}{1000} = \frac{0,05 \text{ моль/дм}^3 \cdot 100 \text{ см}^3 \cdot 166 \text{ г/моль}}{1000} = 0,830 \text{ г}$$

Зважування

- m(бюкса) –
- m (бюкса з наважкою) –
- m (наважки) –

Хід визначення

Взяту наважку галогеніду без втрат переносять у мірну колбу на 100 см³, розчиняють у дистильованій воді, доводять дистильованою водою до риски колби і ретельно перемішують. Відбирають піпеткою 10 см³ приготовленого розчину в колбу для титрування, додають із бюретки завідомо надлишок (точно 20 см³) робочого розчину AgNO₃. Після цього у колбу для титрування вносять близько 1 см³ розчину залізоамонійного галууну. Не відфільтровуючи осад аргентум(I) йодиду, вміст колби титрують робочим титрованим розчином NH₄SCN, яким заповнена інша бюретка. Титрування продовжують до появи не зникаючого червонуватого забарвлення розчину від доданої одної краплі розчину амоній роданіду.

Результати титрування

Об'єм розчинів NaI чи KI, який був взятий на титрування, см ³	Об'єм робочого титрованого розчину NH ₄ SCN, що пішов на титрування, см ³
V ₁ – 10	V ₁ –
V ₂ – 10	V ₂ –
V ₃ – 10	V ₃ –
V _{сер.} – 10	V _{сер.} –

Розрахунки за результатами титрування

$$c(\frac{1}{2}\text{NaI}) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3(\text{p})) - c(\frac{1}{2}\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN}(\text{p}))}{V(\text{NaI}(\text{алікв.}))}$$

$$m(\text{NaI}) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{NaI}) \cdot V(\text{NaI(p)})_{\text{зар.}} \cdot M(\frac{1}{2}\text{NaI})}{1000}$$

$$w(\text{NaI}) = \frac{m(\text{NaI})}{m(\text{наважки})} \cdot 100\%$$

$$c(\frac{1}{2}\text{KI}) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3(\text{p})) - c(\frac{1}{2}\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN}(\text{p}))}{V(\text{KI(алікв.)})}$$

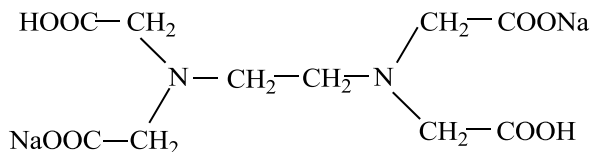
$$m(\text{KI}) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{KI}) \cdot V(\text{KI(p)})_{\text{зар.}} \cdot M(\frac{1}{2}\text{KI})}{1000}$$

$$w(\text{KI}) = \frac{m(\text{KI})}{m(\text{наважки})} \cdot 100\%$$

3.4. Комплексометричне титрування (хелатометрія)

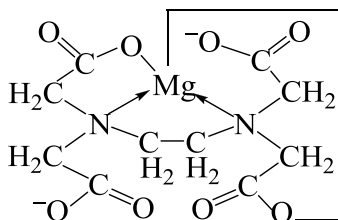
Комплексометрія – методи аналізу, які базуються на реакціях, що супроводжуються утворенням комплексних сполук катіонів з органічними реагентами – комплексонами. Сполуки, що при цьому утворюються, називаються внутрішньоконплексними (кешньо-видними, хелатами).

Комплексокси – найчастіше є похідними поліамінополікарбонoвих ксиот. Серед конплексонов найпоширенішими є конплексокси II (етилендіамінтетраоцтова ксиота) та її динатрієва ксиль – конплексокси III (трилон Б):



Завдяки такій будові ці сполуки здатні утворювати одразу декілька координаційних зв'язків з йонами металів – конплексоутворювачів.

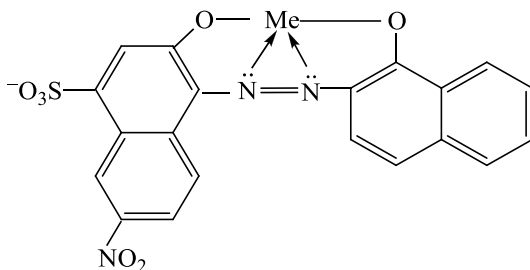
Na-ЕДТА (трилон Б) утворює з багатьма катіонами стійкі малодисоційовані розчинні у воді внутрішньокмплесні солі. Наприклад:



Реакції між комплексоном і йонами металів комплексоутворювачів проходять стехіометрично.

Стійкість комплексів катіонів металів з ЕДТА у значній мірі залежить від природи металу та рН середовища. Наприклад, Fe³⁺-іони з ЕДТА утворюють дуже стійкі комплекси і можуть бути визначені в кислому середовищі. Більшість катіонів у цих умовах утворюють менш стійкі комплексні сполуки, тому їх визначення проводять у присутності амоніачного буферного розчину (рН = 8,0-9,0), який зв'язує гідроген-іони, що утворюються внаслідок реакції. Як титранти використовують розчини Na-ЕДТА з молярною концентрацією еквівалента 0,02-0,1 моль/дм³.

Для фіксування кінцевої точки титрування у комплексонометрії застосовують металохромні індикатори, що теж являють собою комплексонометричні і утворюють з досліджуваними катіонами хелати, але менш стійкі, ніж комплекс йона металу з ЕДТА. При досягненні точки еквівалентності відбувається руйнування комплексу йона металу з індикатором і розчин набуває забарвлення звільненого індикатора. Як індикатори при комплексонометричних титруваннях часто застосовують барвники: кислотний хром темно-синій, кислотний хромоген чорний спеціальний (інакше еріохром чорний Т), ксиленоловий оранжевий і інші. Наприклад: еріохром чорний Т утворює з катіонами комплекси, що мають у лужному середовищі червоно-фіолетове забарвлення:



При додаванні до цього розчину робочого розчину Na-ЕДТА катіон металу переходить із комплексу його з індикатором до більш стійкого комплексу з ЕДТА і в точці еквівалентності забарвлення розчину стає синім (забарвлення вільного індикатора). Комплекси катіонів металів з ЕДТА безбарвні.

У комплексонометрії застосовують пряме, зворотне титрування, титрування замісника. Прямим титруванням Na-ЕДТА визначають жорсткість води, Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} та інші.

3.4.1. Трилонометрія

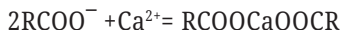
Лабораторна робота 23

1. Визначення жорсткості води методом комплексонометричного титрування

Жорсткість води обумовлена наявними в ній так званих катіонів жорсткості, які з вищими жирними кислотами дають нерозчинні солі. Мила – це суміш натрієвих або калієвих солей вищих жирних кислот:



При взаємодії з катіонами жорсткості ці розчинні солі перетворюються в нерозчинні. Наприклад:



Нерозчинні солі вищих жирних кислот не мають поверхнево-активних властивостей і тому не придатні як миючі засоби.

Катіони жорсткості не тільки унеможливають застосування мила, а також утворюють нерозчинні карбонати, фосфати і інші нерозчинні сполуки, які відкладаються на стінках водопровідних труб, установок, що працюють на воді. Це призводить до закупорки водопровідних труб, зменшення теплопередачі приладів і установок, у яких нагрівається вода.

Розрізняють загальну, постійну і тимчасову жорсткість води. Загальна жорсткість води обумовлена розчинними солями металів жорсткості незалежно від характеру аніона цих солей. Наприклад: CaCl_2 , MgSO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, ZnCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Постійна жорсткість води обумовлена наявністю у воді розчинних солей металів жорсткості з усіма аніонами, крім гідрокарбонат-аніона.

Тимчасова жорсткість води обумовлена розчинними гідрокарбонатами металів жорсткості – $\text{Me}(\text{HCO}_3)_n$. В основному це гідрокарбонати Кальцію і Магнію. Тимчасовою ця жорсткість називається тому, що вона може бути усунена переведенням розчинних гідрокарбонатів у нерозчинні карбонати при нагріванні і вода при цьому пом'якшується:



I. Приготування та стандартизація розчину комплексу III

Кристалічний трилон Б містить 2 молекули кристалізаційної води – $\text{Na-EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Na-EDTA не відповідає вимогам до первинних стандартів і приготувати робочий титрований розчин його за наважкою неможливо.

Спочатку готують розчин Na-EDTA з приблизною концентрацією $0,05$ моль/дм³. Фактор еквівалентності $\text{Na-EDTA} = 1/2$. Отже, $M(1/2 \text{Na-EDTA}) = M(\text{Na-EDTA})/2 = 186,12$ г/моль.

Розраховують масу наважки Na-EDTA для приготування розчину заданого об'єму і заданої концентрації. Нехай, наприклад, треба приготувати 1 дм³ розчину Na-EDTA . Тоді:

$$\begin{aligned}
 & m\left(\frac{1}{2}\text{Na}-\text{ЕДТА}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\right)= \\
 & = \frac{C\left(\frac{1}{2}\text{Na}-\text{ЕДТА}\right)\cdot V\left(\frac{1}{2}\text{Na}-\text{ЕДТА}(p)\right)\cdot M\left(\frac{1}{2}\text{Na}-\text{ЕДТА}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\right)}{1000}= \\
 & = \frac{0,05\text{ моль}/\text{дм}^3\cdot 1000\text{ см}^3\cdot 186,12\text{ г}/\text{моль}}{1000}=9,306\text{ г}
 \end{aligned}$$

Приготувати розчин Na-ЕДТА можна також з фіксаналу.

Зберігати розчин Na-ЕДТА краще в пластикових посудинах. У них не відбувається зміна титру розчину Na-ЕДТА. Посудини із м'якого скла для цієї мети непридатні, оскільки через незначний проміжок часу з поверхні скла переходить у розчин значна кількість йонів лужноземельних і інших заважаючих металів, що призводить до зміни концентрації титрованого розчину Na-ЕДТА.

Для стандартизації робочого розчину Na-ЕДТА використовують установочний титрований розчин MgSO_4 з молярною концентрацією еквівалента $0,0500\text{ моль}/\text{дм}^3$, який готують з фіксаналу.

Для цього вміст ампули з $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ концентрації $c\left(\frac{1}{2}\text{MgSO}_4\right)=0,1\text{ моль}/\text{дм}^3$ кількісно переносять у мірну колбу на 1 дм^3 , розчиняють дистильованою водою, доводять об'єм колби до риски водою, ретельно перемішують, і отримують розчин MgSO_4 з молярною концентрацією еквівалента $0,1\text{ моль}/\text{дм}^3$. Розбавивши даний розчин в 2 рази, ми отримаємо розчин MgSO_4 з молярною концентрацією еквівалента $0,05\text{ моль}/\text{дм}^3$.

Якщо установочний титрований розчин готують за наважкою кристалічного $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, то розраховують масу наважки наступним способом:

$$\begin{aligned}
 c\left(\frac{1}{2}\text{MgSO}_4\right) &= 0,0500\text{ моль}/\text{дм}^3 \\
 M\left(\frac{1}{2}\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}\right) &= \frac{M\left(\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}\right)}{2}=123,235\text{ г}/\text{моль} \\
 V\left(\text{MgSO}_4(p)\right) &= 100\text{ см}^3 \\
 m\left(\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}\right) &= \frac{c\left(\frac{1}{2}\text{MgSO}_4\right)\cdot V\left(\text{MgSO}_4(p)\right)\cdot M\left(\frac{1}{2}\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}\right)}{1000}= \\
 &= \frac{0,05\text{ моль}/\text{дм}^3\cdot 100\text{ см}^3\cdot 123,235\text{ г}/\text{моль}}{1000}=0,6162\text{ г}
 \end{aligned}$$

На аналітичних терезах зважують кристалічний магній сульфат так, щоб практично взята маса дуже мало відрізнялася від розрахованої.

Практично взятую наважку кількісно переносять у мірну колбу на 100 см³, розчиняють у дистильованій воді, доводять водою до риски колби, ретельно перемішують. Уточнюють концентрацію отриманого розчину за формулою:

$$F = \frac{m_{\text{пр.}}}{m_{\text{теор.}}}$$

$$c_{\text{пр.}} = F \cdot c_{\text{теор.}}$$

Відбирають піпеткою 10 см³ отриманого стандартного розчину MgSO₄, переносять у колбу для титрування, додають до цього розчину за допомогою мірної пробірки близько 5 см³ амоніачного буферного розчину (pH~9,0). До розчину у колбі вносять індикатор еріохром чорний Т у кристалічному вигляді на кінчику шпателя приблизно 20-30 мг. При цьому вміст колби набуде рожево-фіолетового забарвлення. Індикатора слід додати стільки, щоб інтенсивність забарвлення розчину у колбі для титрування була не дуже великою. У разі надлишку індикатора буде нечіткий перехід забарвлення розчину.

Індикатор готують змішуючи кристалічний еріохром чорний Т з індиферентним наповнювачем – кристалічним NaCl чи KCl у співвідношенні 1: 200. Цю суміш ретельно розтирають у ступці.

Бюретку заповнюють робочим розчином Na-ЕДТА, концентрацію якого треба встановити. Титрують до різкої зміни забарвлення вмісту колби для титрування з рожево-фіолетового до синього від одної краплі доданого розчину Na-ЕДТА.

Результати титрування

Об'єм установочного титрованого розчину MgSO ₄ , взятий на титрування, см ³	Об'єм робочого розчину Na-ЕДТА, що пішов на титрування, см ³
V ₁ – 10	V ₁ –
V ₂ – 10	V ₂ –
V ₃ – 10	V ₃ –
V _{сер.} – 10	V _{сер.} –

Розрахунки концентрації розчину Na-ЕДТА

$$c(1/2\text{Na-ЕДТА}) \cdot V(\text{Na-ЕДТА (p)}) = c(1/2\text{MgSO}_4) \cdot V(\text{MgSO}_4(\text{p}))$$

$$c(1/2\text{Na-ЕДТА}) = \frac{c(1/2\text{MgSO}_4) \cdot V(\text{MgSO}_4(\text{p}))}{V(\text{Na-ЕДТА (p)})} \text{ моль/дм}^3$$

2. Визначення загальної жорсткості води

У мірну колбу на 100 см³ вносять до риски досліджуваної води, потім цю воду переносять у велику конічну колбу (на 250 см³) для титрування, додають 10 см³ амоніачного буферного розчину і кристалічний індикатор еріхром чорний Т у такій кількості, щоб червоно-фіолетове забарвлення вмісту колби не було дуже інтенсивним. Суміш нагрівають до температури близько 40°C. При цій температурі перехід забарвлення розчину буде більш чітким.

Титрують робочим титрованим розчином комплексону III до переходу забарвлення вмісту колби в синє.

Результати титрування

Об'єм досліджуваної води, взятий на титрування, см ³	Об'єм розчину Na-ЕДТА, що пішов на титрування, см ³
V ₁ – 100	V ₁ –
V ₂ – 100	V ₂ –
V ₃ – 100	V ₃ –
V _{сер.} – 100	V _{сер.} –

Розрахунки за результатами титрування

Загальна жорсткість води виражається в ммоль-екв/дм³ йонів Ca²⁺ і Mg²⁺.

$$c(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}) = \frac{c(1/2\text{Na-ЕДТА}) \cdot V(\text{Na-ЕДТА(p)}) \cdot 10^3}{V(\text{H}_2\text{O})}$$

Для дослідження взяти воду з різних джерел для порівняння.

За ступенем жорсткості вода поділяється на:

- дуже м'яка вода – до 2 ммоль-екв/дм³;
- м'яка вода – до 4 ммоль-екв/дм³;

- вода середньої жорсткості – 4-8 ммоль-екв/дм³;
- жорстка вода – 8-12 ммоль-екв/дм³;
- дуже жорстка вода – більше 12 ммоль-екв/дм³.

Лабораторна робота 24

Визначення масової частки магній сульфату у технічному продукті

Наважку технічного зразка розраховують виходячи з того, який об'єм розчину технічного магній сульфату буде приготовано і якої концентрації. Нехай необхідний об'єм досліджуваного розчину – 100 см³; концентрація – порядку 0,05 моль/дм³. Тоді:

$$m(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})_{\text{техн.}} = \frac{c(\frac{1}{2}\text{MgSO}_4) \cdot V(\text{MgSO}_4(\text{p})) \cdot M(\frac{1}{2}\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})}{1000} =$$

$$= \frac{0,05 \text{ моль / дм}^3 \cdot 100 \text{ см}^3 \cdot 123,235 \text{ г / моль}}{1000} = 0,6162 \text{ г}$$

Беруть наважку, яка за масою повинна мало відрізнятися від розрахованої, кількісно переносять у мірну колбу на 100 см³, розчиняють у дистильованій воді, доводять водою до риски колби, ретельно перемішують.

Уточнюють концентрацію отриманого розчину:

$$F = \frac{m_{\text{пр.}}}{m_{\text{теор.}}}$$

$$c_{\text{пр.}} = F \cdot c_{\text{теор.}}$$

$$c_{\text{пр.}} = F \cdot c_{\text{теор.}} = \frac{m_{\text{пр.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot \frac{m_{\text{теор.}}}{M(\frac{1}{2}\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})} \cdot \frac{1000}{V(\text{MgSO}_4(\text{p}))}$$

де $m_{\text{пр.}}$ – маса наважки MgSO_4 зважена, г;

$M(\frac{1}{2}(\text{MgSO}_4))$ – молярна маса еквівалента MgSO_4 ;

$V(\text{MgSO}_4)_{\text{р.}}$ – об'єм приготовленого розчину MgSO_4 (100 см³);

1000 – число для перерахунку см³ в дм³.

Відбирають аліквоту (10 см³) в колбу для титрування, додають 8-10 см³ амоніачного буферного розчину, вносять кристалічний

індикатор еріохром чорний Т у такій кількості, щоб червоно-фіолетове забарвлення розчину було не дуже інтенсивне.

Титрують робочим розчином комплексону III до зміни забарвлення розчину в колбі на синє від одної краплі доданого робочого розчину.

Результати титрування

Об'єм досліджуваного розчину магнію сульфату, взятий на титрування, см ³	Об'єм робочого титрованого розчину комплексону (III), що пішов на титрування, см ³
V ₁ – 10	V ₁ –
V ₂ – 10	V ₂ –
V ₃ – 10	V ₃ –
V _{сеп.} – 10	V _{сеп.} –

Розрахунки за результатами титрування

$$c(\frac{1}{2}\text{MgSO}_4) \cdot V(\text{MgSO}_4(\text{p})) = c(\frac{1}{2}\text{Na-ЕДТА}) \cdot V(\text{Na-ЕДТА}(\text{p}))$$

$$c(\frac{1}{2}\text{MgSO}_4) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{Na-ЕДТА}) \cdot V(\text{Na-ЕДТА}(\text{p}))}{V(\text{MgSO}_4(\text{p}))_{\text{алікв.}}} \text{ моль/дм}^3$$

$$m(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{MgSO}_4) \cdot V(\text{MgSO}_4(\text{p}))_{\text{зар.}} \cdot M(\frac{1}{2}\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})}{1000} \text{ г}$$

$$w(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})}{m(\text{наважки})} \cdot 100\%$$

Лабораторна робота 25

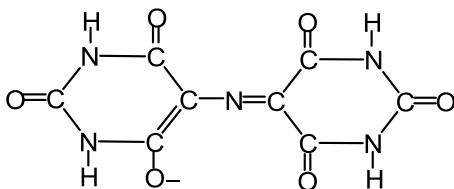
Комплексометричне визначення сульфід-іонів у розчині

Кількісно визначити вміст сульфід-іонів у розчині можна методом непрямого комплексометричного титрування.

Досліджуваний розчин сульфиду лужного металу вносять піпеткою в нейтральний чи слабко-кислий розчин солі Купруму(II), взятий у точно відомому надлишку. Сульфід-іони зв'язуються Cu²⁺-іонами в малорозчинний купрум(II) сульфід, ДР(CuS)=4·10⁻³⁸. CuS практично нерозчинний у воді та розведених розчинах кислот.

Утворений чорний осад купрум(II) сульфід у відфільтровують, а надлишок у фільтраті Cu^{2+} -іонів титрують розчином Na-ЕДТА у присутності металоіндикатора мурексиду. За наявності у досліджуваному розчині незначної кількості S^{2-} -іонів відфільтровувати осад CuS не обов'язково.

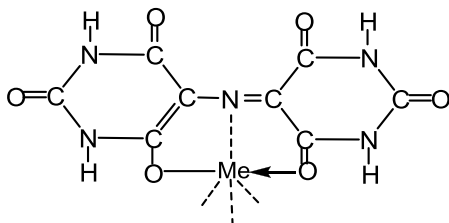
Мурексид – барвник, що являє собою амонійну сіль пурпурової кислоти. Аніон мурексиду має таку будову:



Забарвлення аніона – червоно-фіолетове. Від'ємний заряд не на одному атомі Оксигену, а рівномірно розподілений між чотирма атомами Оксигену в центральній частині молекули. Вільна пурпурава кислота має жовте забарвлення, утворюється тільки при додаванні сильних мінеральних кислот і швидко розкладається із зменшенням рН розчину.

При підвищенні рН розчину від аніона мурексиду відщеплюється ще два протона від іміногрупи. У зв'язку з цим, оскільки в молекулі барвника є чотири іміногрупи, аніон мурексиду позначають скороченою формулою H_4Ind^- . Переходи $\text{H}_4\text{Ind}^- \rightarrow \text{H}_3\text{Ind}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{Ind}^{3-}$ супроводжуються зміною червоно-фіолетового забарвлення в синьо-фіолетове.

Здатність мурексиду утворювати металокомплекси обумовлена будовою його молекули, що дає можливість утворення двох п'ятичленних хелатних комплексів при його взаємодії з йоном металу внаслідок одночасного координування йона металу з центральним атомом Нітрогену та двома атомами Оксигену:



Металокомплекс мурексиду

Максимум поглинання комплексу мурексиду з йонами Cu^{2+} спостерігається при $\text{pH}=8$ і $\lambda=460$ нм.

Розчини сульфідів лужних металів можуть містити тіосульфат-іони та сульфат-іони, проте вони не заважають визначенню S^{2-} -іонів, оскільки при цьому не утворюється малорозчинних солей Купруму. При комплексонометричному методі визначається фактичний вміст тільки сульфід-іонів.

Хід визначення

У конічну колбу на 100 см^3 вносять точно 15 см^3 титрованого розчину купрум(II) сульфату з $c(\frac{1}{2}\text{CuSO}_4)=0,01$ моль/дм³, встановленого за стандартним розчином трилону Б. До цього розчину піпеткою додають 5 см^3 досліджуваного розчину, що містить близько $0,30$ мг/см³ сульфід-іонів, перемішують. Осад CuS відфільтровують. Осад на фільтрі промивають декілька разів невеликими порціями дистильованої води. Фільтрат переносять у конічну колбу на 250 см^3 , додають дистильованої води приблизно до 100 см^3 , вносять на кінчику шпателя кристалічний мурексид (у масовому співвідношенні мурексид: $\text{NaCl}_{\text{крисг.}}=1:100$), розчиняють індикатор і титрують розчином Na-EDTA ($c(\frac{1}{1}\text{Na-EDTA}) = 0,01$ моль/дм³) до чіткої зміни забарвлення розчину. Зміна забарвлення мурексиду в процесі титрування Cu^{2+} -іонів при різних значеннях pH буде такою:

- при $\text{pH}=11$ – жовте → фіолетове;
- при $\text{pH}=9$ – жовте → червоно-фіолетове;
- при $\text{pH}=6$ – оранжеве → червоне.

Розрахунки за результатами титрування

$$c(\frac{1}{2}\text{Na-EDTA}) \cdot V(\text{Na-EDTA(p)}) = c_2(\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}) \cdot V(\text{Cu}^{2+}(\text{p}))$$

$$c_2(\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}) = \frac{C(\frac{1}{2}\text{Na-EDTA}) \cdot V(\text{Na-EDTA(p)})}{V(\text{Cu}^{2+})},$$

де $c_2(\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+})$ – молярна концентрація еквівалента Cu^{2+} -іонів у взятому для аналізу розчині CuSO_4 після зв'язування сульфід-іонів досліджуваного розчину, моль/дм³;

$c(\frac{1}{2}\text{Na-EDTA})$ – молярна концентрація еквівалента титранту, моль/дм³;

$V(\text{Na-EDTA}(p))$ – об'єм розчину Na-EDTA, що пішов на титрування залишку Cu^{2+} -іонів у взятому розчині після осадження S^{2-} -іонів, см^3 ;

$V(\text{Cu}^{2+}(p))$ – об'єм розчину CuSO_4 , взятого для аналізу, см^3 .

Масу сульфід-іонів у взятому для аналізу об'ємі досліджуваного розчину розраховують за формулою:

$$m(\text{S}^{2-}) = \frac{(c_1 - c_2)\text{Cu}^{2+} \cdot m\text{M}(\frac{1}{2}\text{S}^{2-}) \cdot V(\text{S}^{2-}(p))}{1000} \text{ мг},$$

де $m(\text{S}^{2-})$ – маса сульфід-іонів у взятому для аналізу об'ємі досліджуваного розчину, мг;

$c_1(\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+})$ – молярна концентрація еквівалента вихідного розчину CuSO_4 , взятого для дослідження, моль/ дм^3 ;

$c_2(\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+})$ – молярна концентрація еквівалента Cu^{2+} -іонів у взятому для аналізу розчині CuSO_4 після осадження S^{2-} -іонів досліджуваного розчину, моль/ дм^3 ;

$m\text{M}(\frac{1}{2}\text{S}^{2-})$ – мілімолярна маса еквівалента сульфід-іонів, мг/моль;

$V(\text{S}^{2-}(p))$ – об'єм досліджуваного розчину, взятий для визначення сульфід-іона, см^3 .

$$m(\text{S}^{2-}) = \frac{(0,01 \text{ моль} / \text{дм}^3 - c_2)(\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}) \cdot 32 \text{ г} / \text{моль} \cdot 5 \text{ см}^3}{1000} \text{ мг}$$

Лабораторна робота 26

Комплексометричне визначення вмісту йонів Ca^{2+} та Mg^{2+} у природних водах

Кальцій і Магній є складовими природних вод як солоних, так і прісних. Класичні методи кількісного аналізу катіонів цих металів потребують багато часу, а от комплексометричне титрування дає можливість швидко та досить точно визначити вміст обох цих йонів у різноманітних рідких середовищах. Зазвичай, Кальцій та Магній майже завжди у природних розчинах присутні разом, і тому важливо знати поведінку суміші Ca^{2+} та Mg^{2+} навіть тоді, коли необхідно визначити тільки один з них.

Відділення Ca^{2+} від Mg^{2+} можна проводити різними способами. Для розділення йонів цих металів можна застосовувати йонообмінні

методи, відділяти Ca^{2+} у вигляді CaSO_3 , можна осаджувати йони Ca^{2+} у вигляді CaC_2O_4 і після відділення осаду кальцій оксалату та його розчиненні в кислотах, комплексонометрично відтитрувати йони Ca^{2+} .

Проте більш витонченими є методи, в яких уникають розділення цих йонів.

Найбільш часто застосовується метод, який полягає в тому, що йони Ca^{2+} титрують у сильно-лужному розчині у присутності осаду $\text{Mg}(\text{OH})_2$, потім визначають суму йонів Ca^{2+} та Mg^{2+} у другій аликвотній частині досліджуваного розчину чи води з наступним розрахунком вмісту Mg^{2+} за різницею. Якщо у досліджуваному розчині багато йонів Ca^{2+} та мало йонів Mg^{2+} , то ніяких ускладнень аналізу не буде.

За наявності у досліджуваному розчині значної кількості $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при титруванні йонів Ca^{2+} у сильно-лужному середовищі осад магній гідроксиду буде заважати визначенню, оскільки може відбуватися співосадження йонів Ca^{2+} разом з йонами Mg^{2+} , а також тому, що зміна забарвлення індикатора може стати не різкою внаслідок адсорбції барвника пластівчастим осадом $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

При значному вмісті у досліджуваному розчині чи воді йонів Mg^{2+} необхідно повільно осаджувати $\text{Mg}(\text{OH})_2$ розчином NaOH при енергійному перемішуванні, титруючи йони Ca^{2+} безпосередньо у суспензії.

Нечіткі переходи забарвлення, обумовлені адсорбцією індикатора осадом $\text{Mg}(\text{OH})_2$, можна покращити, якщо індикатор додавати вже після осадження йонів Mg^{2+} , а, крім того, почекати перед додаванням індикатора поки осад не набуде кристалічного вигляду.

Однією з головних проблем визначення йонів Ca^{2+} у присутності йонів Mg^{2+} є відсутність простого індикатора на Ca^{2+} для візуальних визначень, який функціонував би при таких значеннях рН, коли йони Mg^{2+} ще залишалися би в розчині.

Із різних можливих методів визначення йонів Ca^{2+} та Mg^{2+} при їх сумісній присутності є послідовне титрування.

Спочатку титрують йони Ca^{2+} з мурексидом при рН=13, потім підкислюють розчин (причому мурексид, гідролізуючись, руйнується), доводять рН до 10 і титрують йони Mg^{2+} з еріохромом чорним Т.

При визначенні сумарного вмісту йонів Ca^{2+} та Mg^{2+} у природних водах титрування проводять, зазвичай, при рН=10 з еріохромом чорним Т. Щоб перехід забарвлення індикатора був достатньо чітким, необхідно, щоб у воді йонів Mg^{2+} було не менше 5% по відношенню

до вмісту йонів Ca^{2+} . Так як для різних за походженням вод ця умова не завжди виконується, слід додавати до води відому кількість йонів Mg^{2+} та враховувати її при розрахунках або вводити у досліджувану воду комплексонат Mg-EDTA .

У природній воді можуть бути сполуки важких металів, які викликають перевитрати титранту або блокують індикатор. Їх видаляють додаючи до води маскуючі ці сполуки речовини: аскорбінову кислоту, триетаноламін, Na_2S . Часто маскуючі речовини вводять у буферний розчин.

Для визначення у природній воді йонів Ca^{2+} та Mg^{2+} , зазвичай, використовують дві аліквотні порції води. В одній частині титрують йони Ca^{2+} при високому значенні рН, а в іншій – при рН=10 – титрують суму йонів $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$. Вміст йонів Mg^{2+} визначають за різницею. Титрування йонів Ca^{2+} не викликає труднощів, оскільки у всіх нормальних водах вміст йонів Ca^{2+} набагато перевищує вміст йонів Mg^{2+} .

Хід визначення суми йонів Ca^{2+} та Mg^{2+} з еріохромом чорним Т

До 100 cm^3 досліджуваної води додають 2 cm^3 буферного розчину (рН=10) та при необхідності маскуючу речовину, а також на кінчику шпателя близько 20 мг кристалічного індикатора еріохрому чорного Т та негайно титрують розчином Na-EDTA ($c(\frac{1}{2}\text{Na-EDTA})=0,01$ моль/ dm^3) до переходу червоного забарвлення в синє. В точці еквівалентності повинні зникнути останні залишки червоного відтінку.

Якщо досліджувана вода не містить йонів Mg^{2+} , необхідно додати розчин магній комплексонату (Mg-EDTA).

Перехід забарвлення індикатора в точці еквівалентності можна зробити дещо більш чітким, якщо досліджувану воду попередньо підкислити хлоридною кислотою, прокип'ятити протягом приблизно 1 хв. для видалення CO_2 , після охолодження нейтралізувати розчином NaOH , а потім додати буферний розчин та індикатор.

Пряме визначення йонів Ca^{2+} з мурексидом

До 100 cm^3 досліджуваної води, що має нейтральну реакцію середовища (кислі води нейтралізують розчином NaOH), у якій міститься не більше 5 мг Ca^{2+} в 100 cm^3 (якщо міститься більше йонів Ca^{2+} , то воду відповідно розбавляють), додають 10 cm^3 розчину NaOH ($c(\frac{1}{4}\text{NaOH})=1,0$ моль/ dm^3) та, якщо потрібно, маскуючу речо-

вину. Потім вносять на кінчику шпателя близько 20 мг кристалічного індикатора мурексиду і негайно титрують розчином Na-ЕДТА ($c(\frac{1}{2}\text{Na-ЕДТА})=0,01$ моль/дм³) до переходу червоного забарвлення розчину у фіолетове. Титрування необхідно починати якнайшвидше після додавання розчину NaOH, щоб уникнути випадіння осаду CaCO₃ внаслідок поглинання розчином CO₂ з повітря.

Титрування треба проводити при рН=12. У сильно-лужному середовищі (рН=13) Mg(OH)₂ настільки малорозчинний ($ДР(\text{Mg}(\text{OH})_2)=7,1 \cdot 10^{-12}$), що йони Ca²⁺, які залишаються в розчині, дають такий різкий стрибок рСа, неначе йони Mg²⁺ зовсім відсутні. Якщо попередньо розчин довести до рН=12, почекавши 1-2 хв. доки випаде осад Mg(OH)₂, потім додати індикатор і титрувати, у кінцевій точці титрування спостерігається дуже різкий перехід забарвлення розчину. Проте при цьому результати визначення йонів Ca²⁺ будуть заниженими на декілька відсотків внаслідок того, що Mg(OH)₂, випадаючи в осад, захоплює і Кальцій. Після зміни забарвлення індикатора частина співосажденного Кальцію знову розчиняється, внаслідок чого забарвлення мурексиду через деякий час знову стає червоним; значить розчин повинен бути дотитрованим. Якщо вміст йонів Mg²⁺ у досліджуваній воді дуже малий, спочатку Mg(OH)₂ не випадає в осад зовсім, і можна титрувати пересичений розчин. Така ситуація можлива при визначенні кальцієвої жорсткості природних вод.

Розрахунки вмісту йонів Ca²⁺ та Mg²⁺ у природних водах:

$$c(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+} + \frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}) \cdot V(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}(\text{p})) = c(\frac{1}{2}\text{Na-ЕДТА}) \cdot V(\text{Na-ЕДТА}(\text{p}))$$

$$c(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}) = \frac{C(\frac{1}{2}\text{Na-ЕДТА}) \cdot V(\text{Na-ЕДТА}(\text{p})) \cdot 1000}{V(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}(\text{p}))} \text{ ммоль-екв/дм}^3,$$

де $c(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+} + \frac{1}{2}\text{Mg}^{2+})$ – молярна концентрація еквівалентів розчину суми йонів Ca²⁺ і Mg²⁺, ммоль-екв./дм³;

$V(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}(\text{p}))$ – об'єм води, що містить йони Ca²⁺ та Mg²⁺, взятої для титрування, см³;

$c(\frac{1}{2}\text{Na-ЕДТА})$ – молярна концентрація еквівалента розчину Na-ЕДТА, моль/дм³;

$V(\text{Na-ЕДТА}(\text{p}))$ – об'єм розчину Na-ЕДТА, що пішов на титрування, см³.

$$c(1/2Ca^{2+}) \cdot V(Ca^{2+}(p)) = c(1/2Na-EDTA) \cdot V(Na-EDTA(p))$$

$$c(1/2Ca^{2+}) = \frac{c(1/2Na-EDTA) \cdot V(Na-EDTA(p)) \cdot 1000}{V(Ca^{2+}(p))} \text{ ммоль-екв/дм}^3,$$

де $c(1/2Ca^{2+})$ – молярна концентрація еквівалента розчину, що містить йони Ca^{2+} , ммоль/дм³;

$V(Ca^{2+}(p))$ – об'єм води, що містить йони Ca^{2+} , взятої для титрування, см³;

$c(1/2Na-EDTA)$ – молярна концентрація еквівалента розчину Na-EDTA, ммоль/дм³;

$V(Na-EDTA(p))$ – об'єм розчину Na-EDTA, що пішов на титрування, см³;

$$c(1/2Mg^{2+}) = (c(1/2Ca^{2+} + 1/2Mg^{2+}) - c(1/2Ca^{2+})) \text{ ммоль-екв/дм}^3.$$

Лабораторна робота 27

Комплексометричне визначення вмісту Бісмуту у фармацевтичному препараті

Багато фармацевтичних препаратів містять Бісмут (наприклад, бісмут(III) нітрат основний, вікалін, вікаір, ксероформ, вісол та ін.).

У травному тракті солі Бісмуту діють як в'яжучі, протизапальні, антимікробні, спазмолітичні засоби.

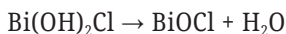
Комплексометричне титрування йонів Bi^{3+} є основним методом аналізу на Бісмут фармацевтичних препаратів.

Титрування йонів Bi^{3+} необхідно проводити у порівняно кислих розчинах, тому що у противному разі визначенню заважають процеси гідролізу солей Бісмуту.

Солі Бісмуту сильно гідролізуються за катіонам Bi^{3+} з утворенням малорозчинних основних солей:



Утворений бісмут(III) дигідроксохлорид не стійкий, втрачає молекулу води, перетворюється на бісмутил хлорид:



Внаслідок таких властивостей солей Бісмуту у їхніх розчинах завжди є білі осади бісмутилів. З них BiOCl менш розчинний, ніж BiONO_3 .

Перед дослідженням розчинів на вміст катіонів Bi^{3+} до білої суспензії бісмутитів слід додати концентровані розчини хлоридної чи нітратної кислот до повного розчинення осаду:



Солі Стибію теж сильно гідролізуються за катіоном Sb^{3+} , утворюючи малорозчинні стибіли (наприклад, SbOCl). Проте стибіл хлорид розчинний у винній кислоті, а BiOCl – нерозчинний. Цю особливість використовують для розділення йонів Bi^{3+} та Sb^{3+} .

У присутності нітратної кислоти йони Bi^{3+} не гідролізуються, а йони Sb^{3+} – гідролізуються. Вже на холоді при додаванні великого об'єму води випадає осад SbOCl , який при нагріванні з надлишком хлоридної кислоти розчиняється.

Для усунення заважаючого впливу йонів Sb^{3+} у процесі комплексонометричного титрування йонів Bi^{3+} йони Sb^{3+} зв'язують у комплекс з винною кислотою. Заважають такому визначенню йонів Bi^{3+} також йони Fe^{3+} , які можна маскувати введенням у розчин аскорбінової кислоти.

Йони Pb^{2+} , які, зазвичай, бувають присутні у розчині, не заважають такому визначенню Bi^{3+} , проте $\text{Sn}(\text{IV})$ повинен бути відсутнім.

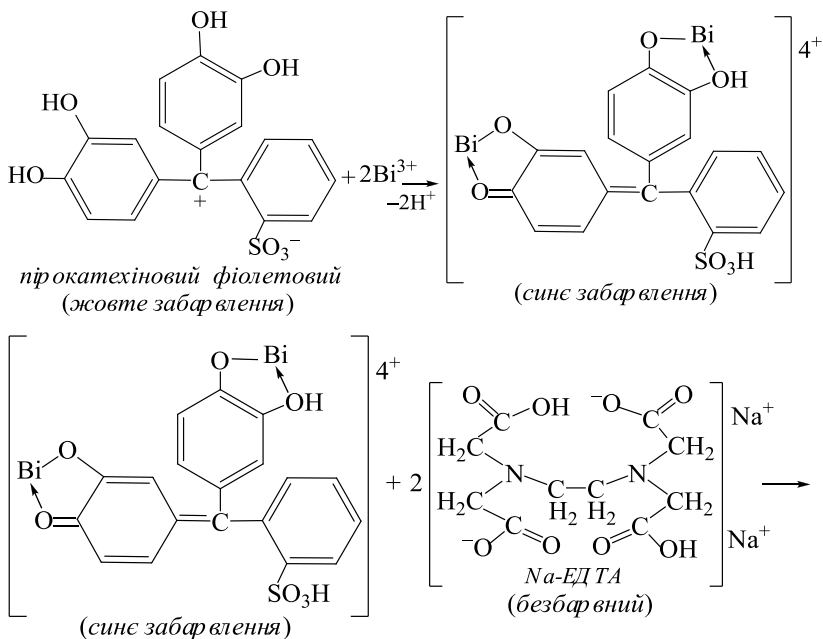
Для комплексонометричного визначення йонів Bi^{3+} застосовують багато металохромних індикаторів: пірогалоловий червоний, торон, гематоксилін, стильбазо, метилтимоловий синій, пірокатехіновий фіолетовий, ксиленоловий оранжевий і ін.

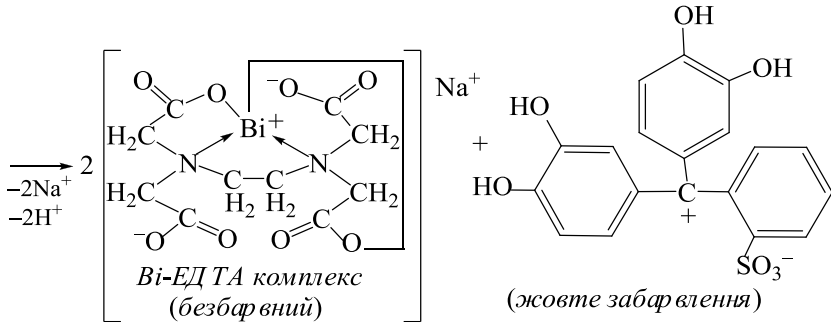
Як стандарт для комплексонометричного титрування йонів Bi^{3+} був вибраний індикатор пірокатехіновий фіолетовий.

В результаті досліджень було виявлено, що не можна застосовувати при титруванні розчини NaOH , амоніаку, піридину для нейтралізації досліджуваного розчину до необхідного значення рН. Місцеве пересичення розчину лугом призводить до утворення поліядерних сполук, які лише дуже повільно або зовсім не реагують з титрантом Na-EDTA . Внаслідок цього результати виходять заниженими, а переходи забарвлення індикаторів – розмиті. Утворювані полікатіони при додаванні кислоти розчиняються дуже повільно.

Для нейтралізації кислого розчину до необхідного для титрування значення рН, зазвичай, застосовують розчини натрій гідрокарбонату або натрій ацетату з приблизною концентрацією 1 моль/дм³.

Індикатор пірокатехіновий фіолетовий в інтервалі рН від 1,5 до 2,0 має жовте забарвлення. З йонами Bi^{3+} він утворює комплекс з глибоким чисто-синім забарвленням складу Bi^{3+} :індикатор = 2:1. З підвищенням кислотності розчину забарвлення цього комплексу стає фіолетовим. Це дозволяє проводити нейтралізацію досліджуваного розчину перед титруванням за зміною забарвлення комплексу з індикатором, який при цьому виступає як кислотно-основний індикатор. При проведенні самого титрування безпосередньо перед точкою еквівалентності в розчині відсутній надлишок вільних йонів Bi^{3+} , і комплекс складу 2:1 розпадається з утворенням комплексу 1:1, який має червоне забарвлення. Таким чином, поява червоного забарвлення всього розчину чи, принаймні, поява його у місці падіння краплі розчину Na-EDTA попереджає про наближення точки еквівалентності. Перехід забарвлення в точці еквівалентності у чисто жовте відбувається дуже різко.





Комплексонометричне визначення йонів Bi^{3+} можна проводити у присутності значних кількостей йонів Pb^{2+} (до 1:5000). При застосуванні певних індикаторів можна навіть проводити послідовне титрування суміші Bi-Pb . Спочатку титрують йони Bi^{3+} у сильно-кислому розчині ($\text{pH}=1-2$), а потім, після підвищення pH до 5-6, титрують йони Pb^{2+} . Таке визначення можна проводити, наприклад, із застосуванням індикатора ксиленолового оранжевого. Підвищення pH розчину доцільно здійснювати додаванням розчину уротропіну.

Визначення йонів Bi^{3+} дуже селективне. Заважати можуть лише ті елементи, які утворюють дуже стійкі комплекси, наприклад, Fe^{3+} , Hg^{2+} та ін.

Хід визначення

Фармацевтичний препарат при необхідності подрібнюють у ступці. У залежності від очікуваного вмісту у препараті Бісмуту, беруть наважку з точністю до 0,0002 г, щоб у цій наважці було Бісмуту не більше 20-30 мг.

Взяту пробу вносять у порцелянову чашку, розчиняють у невеликій кількості концентрованої нітратної кислоти (у витяжній шафі) і надлишок розчинника майже повністю випарюють. Залишок розбавляють дистильованою водою і розчин з чашки переносять у мірну колбу на 100 cm^3 . Чашку декілька разів ополіскують дистильованою водою, переносячи цю воду у мірну колбу. Доводять об'єм у колбі водою до 100 cm^3 . Вміст мірної колби переносять у конічну колбу для титрування об'ємом 250 cm^3 , додають індикатор пірокатехіновий фіолетовий. Індикатор готують розчиненням 0,1 г кристалічної речовини в 100 cm^3 дистильованої води. Розчин стійкий протягом декількох місяців.

При внесенні індикатора у досліджуваний розчин він повинен набути чисто синього забарвлення. Якщо забарвлення розчину фіолетове або з червонуватим відтінком, то його кислотність надто висока, і до нього додають декілька кристаликів NaHCO_3 до отримання чисто синього забарвлення. Цьому відповідає рН близько 2,5. Потім цей розчин титрують розчином Na-EDTA ($c(1/2\text{Na-EDTA})=0,01$ моль/дм³) до різкого переходу забарвлення у жовте. Так як при комплексоутворенні утворюються гідроген-іони, то рН розчину в процесі титрування може сильно знизитися; це усувають додаванням ще декількох крипинок NaHCO_3 .

При $\text{pH}>4,0$ забарвлення розчину переходить від синього прямо у жовте. Якщо кислотність трохи вища ($\text{pH}\sim 3,0$), то близько до точки еквівалентності забарвлення розчину переходить у фіолетове, яке зберігається лише у процесі додавання декількох крапель розчину Na-EDTA , а потім з останньою краплею титранту дуже різко переходить у жовте.

За наявності у досліджуваному препараті хлорид-іонів буде випадати осад BiOCl , що утруднює встановлення оптимального значення рН. У такому разі зручніше проводити зворотне титрування.

До кислого досліджуваного розчину, що містить йони Bi^{3+} , додають невеликий відомий надлишок титрованого розчину Na-EDTA , доводять рН розчину до 2,5-3 і титрують надлишок Na-EDTA , що не пішов на зв'язування Bi^{3+} іонів у Bi-EDTA комплекс, розчином $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ($c(1/2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3)=0,01$ моль/дм³).

Розрахунки за результатами титрування:

$$c(1/2\text{Bi}^{3+}) \cdot V(\text{Bi}^{3+}(\text{p})) = c(1/2\text{Na-EDTA}) \cdot V(\text{Na-EDTA}(\text{p}))$$

$$c(1/2\text{Bi}^{3+}) = \frac{c(1/2\text{Na-EDTA}) \cdot V(\text{Na-EDTA}(\text{p}))}{V(\text{Bi}^{3+}(\text{p}))} \text{ моль / дм}^3,$$

де $c(1/2\text{Bi}^{3+})$ – молярна концентрація йонів Bi^{3+} у досліджуваному розчині, моль/дм³;

$c(1/2\text{Na-EDTA})$ – молярна концентрація Na-EDTA у розчині титранту, моль/дм³;

$V(\text{Na-EDTA}(\text{p}))$ – об'єм розчину Na-EDTA, що пішов на титрування досліджуваного розчину, см^3 ;

$V(\text{Bi}^{3+}(\text{p}))$ – об'єм досліджуваного розчину після розчинення наважки фармацевтичного препарату, см^3 .

Далі визначають масу Бісмуту у наважці досліджуваного препарату, знайдену за результатами титрування:

$$m(\text{Bi}^{3+}) = \frac{c(1/2\text{Bi}^{3+}) \cdot V(\text{Bi}^{3+}(\text{p})) \cdot M(1/2\text{Bi}^{3+})}{1000} \text{ г}$$

Масова частка Bi у фармацевтичному препараті (вказати назву досліджуваного препарату) становить:

$$w(\text{Bi}) = \frac{m(\text{Bi}^{3+})}{m(\text{наважки})} \cdot 100\%$$

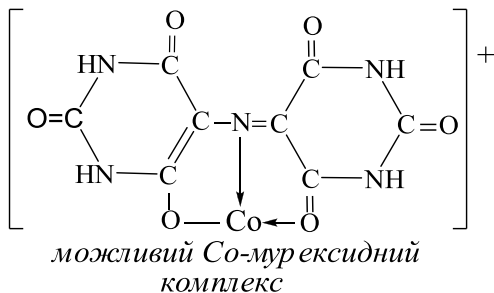
Лабораторна робота 28

Комплексометричне визначення йонів Co^{2+} у розчинах

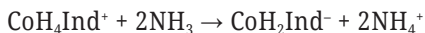
Для комплексометричного визначення йонів Co^{2+} застосовують багато металохромних індикаторів: пірогалоловий червоний, нафтоловий фіолетовий, пірокатехіновий фіолетовий, ксиленоловий оранжевий, метилтимоловий синій. Та найбільш вживаним для прямого комплексометричного титрування йонів Co^{2+} є мурексид.

Хід визначення

Досліджуваний розчин з $\text{pH}=7-5$, що містить не більше 25 мг йонів Co^{2+} у 100 см^3 розчину, нейтралізують розчином амоніаку з приблизною молярною концентрацією $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1 моль/ дм^3 до $\text{pH}=6,0$. Потім додають індикатор мурексид кристалічний на кінчику шпателя, який готують змішуванням 1 г мурексиду з 100 г NaCl . Ще в кислому розчині індикатор набуває оранжево-жовтого забарвлення. Утворюється комплекс Co^{2+} з мурексидом можливо складу CoH_4Ind^+ .

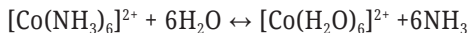


Цей комплекс є також і кислотно-основним індикатором при наступній нейтралізації розчину; причому розчин амоніаку вносять краплями до тих пір, доки не відбудеться перехід забарвлення у жовте:



Після цього титрують розчином Na-ЕДТА ($c(1/2\text{Na-ЕДТА}) = 0,01$ моль/дм³) до різкої зміни жовтого забарвлення у фіолетове. Оскільки розчин має незначну буферну ємність, то значення рН внаслідок утворення вільних гідроген-іонів при комплексоутворенні може настільки знизитися, що жовтий комплекс Кобальту з індикатором знову переходить в оранжевий. У такому разі додають ще одну краплю розчину амоніаку, після чого знову повертається жовте забарвлення, і продовжують титрувати.

Співвідношення констант нестійкості амінокомплексу та мурексидного комплексу Кобальту таке, що при надлишку амоніаку комплекс з індикатором знову розпадається. При дотриманні наведеної вище методики умови стрибка в точці еквівалентності є оптимальними, так як при дуже малій концентрації амоніаку в розчині Co^{2+} ще не зв'язаний з ЕДТА, знаходиться практично у вигляді гідратованих Co^{2+} -іонів, оскільки за таких умов нестійкий комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ($K_{\text{нест.}} = 7,8 \cdot 10^{-6}$) повністю гідролізується:



При цьому запобігається окиснення Co^{2+} у Co^{3+} киснем повітря. Якщо таке окиснення відбудеться, то йони Co^{3+} з амоніаком утворюють дуже стійкий комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ з константою нестійкості $6,16 \cdot 10^{-64}$. Кобальт з такого комплексу вже не може вступати в реакцію з ЕДТА ($K_{\text{нест.}}[\text{CoЕДТА}]^{2-} = 1,0 \cdot 10^{-17}$).

Розрахунки вмісту йонів Co^{2+} у досліджуваному розчині:

$$c(1/2\text{Co}^{2+}) \cdot V(\text{Co}^{2+}(\text{p})) = c(1/2\text{Na-ЕДТА}) \cdot V(\text{Na-ЕДТА}(\text{p}))$$

$$c(1/2\text{Co}^{2+}) = \frac{c(1/2\text{Na-ЕДТА}) \cdot V(\text{Na-ЕДТА}(\text{p})) \cdot 1000}{V(\text{Co}^{2+}(\text{p}))} \text{ ммоль-екв/дм}^3,$$

де $c(1/2\text{Co}^{2+})$ – молярна концентрація еквівалента йонів Co^{2+} у взятому для дослідження розчині, моль/дм³;

$V(\text{Co}^{2+}(\text{p}))$ – об'єм розчину, що містить Co^{2+} -іони, взятий для титрування, см³;

$c(1/2\text{Na-ЕДТА})$ – молярна концентрація еквівалента Na-ЕДТА в розчині титранту, моль/дм³;

$V(\text{Na-ЕДТА}(\text{p}))$ – об'єм розчину Na-ЕДТА , що пішов на титрування взятої проби досліджуваного розчину, см³.

$$m(\text{Co}^{2+}) = \frac{c(1/2\text{Co}^{2+}) \cdot V(\text{Co}^{2+}(\text{p}))_{\text{зар.}} \cdot M(1/2\text{Co}^{2+})}{1000} \text{ г},$$

де $m(\text{Co}^{2+})$ – маса йонів Co^{2+} у взятому для дослідження розчині, г;
 $c(1/2\text{Co}^{2+})$ – молярна концентрація еквівалента йонів Co^{2+} у досліджуваному розчині, знайдена за результатами титрування, моль/дм³;

$V(\text{Co}^{2+}(\text{p}))_{\text{загальн.}}$ – загальний об'єм розчину, взятого для дослідження, см³;

$M(1/2\text{Co}^{2+})$ – молярна маса еквівалента йонів Co^{2+} , г/моль.

3.4.2. Меркуриметрія

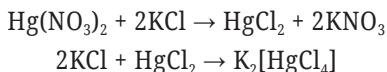
Меркуриметричний метод титриметричного аналізу базується на реакції меркурій(II)-іонів з деякими аніонами з утворенням малодисоційованих солей:



За цим методом визначають йони Cl^- , Br^- , SCN^- і деякі інші.

Як робочий розчин у меркуриметрії найбільш часто застосовують розчин $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Оскільки меркурій(II) нітрат є нестабільною сполукою і не відповідає вимогам до первинних стандартів,

спочатку готують робочий розчин з приблизною молярною концентрацією еквівалента $0,1 \text{ моль/дм}^3$, а потім цей розчин стандартизують за допомогою установочної речовини – первинного стандарту NaCl чи KCl:

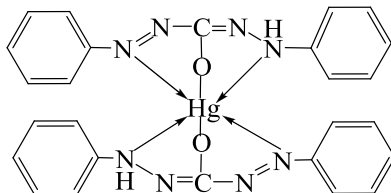


Рівновага при титруванні хлориду розчином меркурій(II) нітрату буде визначатися концентраціями реагентів і константою нестійкості $[\text{HgCl}_4]^{2-}$:

$$K_{\text{нест.}}([\text{HgCl}_4]^{2-}) = \frac{[\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^4}{[[\text{HgCl}_4]^{2-}]} = 1,2 \cdot 10^{-15}$$

Для визначення кінця титрування у меркуриметрії застосовують індикатори натрій нітропрусид, дифенілкарбазид, дифенілкарбазон.

Дифенілкарбазон з Hg^{2+} -іонами утворює сполуку, що має синє забарвлення:



Лабораторна робота 29

Приготування та стандартизація робочого розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

Для приготування 1 дм^3 розчину меркурій(II) нітрату з приблизною концентрацією $c(1/2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ беруть близько 17 г $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Наважку через лійку переносять у мірну колбу на 1 дм^3 , додають 20 см^3 розчину нітратної кислоти ($c(1/1\text{HNO}_3) = 6,0 \text{ моль/дм}^3$) для розчинення солі. Після розчинення наважки додають дистильовану воду до риски і ретельно перемішують.

Стандартизують приготований розчин за натрій хлоридом чи калій хлоридом.

Розраховують масу NaCl для приготування 100 см³ установочного титрованого розчину з $c(\frac{1}{4}\text{NaCl}) = 0,1000$ моль/дм³ за формулою:

$$m(\text{NaCl}) = \frac{c(\frac{1}{4}\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl(p)}) \cdot M(\frac{1}{4}\text{NaCl})}{1000} =$$

$$\frac{0,1000 \text{ моль / дм}^3 \cdot 100 \text{ см}^3 \cdot 58,5 \text{ г / моль}}{1000} = 0,5850 \text{ г}$$

$$M(\frac{1}{4}\text{NaCl}) = 58,5 \text{ г / моль}$$

Беруть наважку NaCl близьку до розрахованої, переносять без втрат у мірну колбу на 100 см³, розчиняють у дистильованій воді, доводять водою до риски колби, ретельно перемішують.

Уточнюють концентрацію отриманого розчину за формулою:

$$F = \frac{m_{\text{пр.}}}{m_{\text{теор.}}}$$

$$c_{\text{пр.}} = F \cdot c_{\text{теор.}}$$

$$c(\frac{1}{4}\text{NaCl}) = \frac{m(\text{наважки})_{\text{пр.}} \cdot 1000}{V(\text{NaCl(p)}) \cdot M(\frac{1}{4}\text{NaCl})}$$

Піпеткою відбирають аліквоту установочного титрованого розчину NaCl об'ємом 10 см³, переносять у колбу для титрування, додають 0,3 см³ розчину змішаного індикатора і титрують робочим розчином Hg(NO₃)₂ до незникаючого фіолетового забарвлення вмісту колби.

Для приготування змішаного індикатора беруть дифенілкарбазон масою 0,5 г і бромфеноловий синій масою 0,05 г, розчиняють у 100 см³ етанолу. Зберігають у добре закритій посудині з темного скла.

Рекомендується індикатор додавати не з початку титрування, а перед кінцем, щоб чіткіше відбувалась зміна забарвлення. Необхідно мати на увазі, що при титруванні з рН < 2,5 забарвлення не з'являється, а при рН = 3,0 поява забарвлення запізнюється.

Результати титрування

Об'єм установочного розчину NaCl, взятий на титрування, см ³	Об'єм робочого розчину Hg(NO ₃) ₂ , що пішов на титрування, см ³
V ₁ – 10	V ₁ –
V ₂ – 10	V ₂ –
V ₃ – 10	V ₃ –
V _{сер.} – 10	V _{сер.} –

Розрахунки молярної концентрації еквівалента робочого розчину Hg(NO₃)₂ за результатами титрування

$$c(\frac{1}{2}\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) \cdot V(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2(\text{p})) = c(\frac{1}{1}\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl}(\text{p}))$$

$$c(\frac{1}{2}\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = \frac{c(\frac{1}{1}\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl}(\text{p}))}{V(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2(\text{p}))} \text{ моль/дм}^3$$

Лабораторна робота 30

Визначення хлорид-іонів у воді з різних джерел меркуриметричним титруванням

Визначенню хлоридів у поверхневих та стічних водах заважають Br⁻, I⁻, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻, S²⁻, SCN⁻, CN⁻, Fe³⁺, CrO₄²⁻.

Визначення хлоридів у забарвлених і дуже забруднених органічними речовинами стічних водах проводять після попереднього випарювання вод у лужному середовищі досуха. Залишок після випарювання злегка прожарюють, розчиняють у гарячій дистильованій воді.

Fe³⁺-іони при концентраціях, що перевищують 10 мг/дм³, треба зв'язувати, додаючи декілька крапель розчину Na₃PO₄ (w = 5%).

Визначенню хлоридів у воді заважають також йони Zn²⁺, Pb²⁺, Al³⁺, Ni²⁺, Cr³⁺ в концентраціях, що перевищують 100 мг/дм³.

Броміди і йодиди титруються разом з хлоридами. У їх присутності цей метод дає загальний вміст усіх галогенід-іонів.

Роботи по визначенню хлоридів за цим методом повинні проводитись з дотриманням правил техніки безпеки роботи із стічними водами та отруйними речовинами. Hg(NO₃)₂ – отрута.

Хід визначення

Відміряють циліндром 100 см³ досліджуваної води, переносять у колбу для титрування на 250 см³, додають 0,3 см³ змішаного індикатора (дифенілкарбозон + бромфеноловий синій). Якщо вміст колби при цьому забарвлюється в жовтий колір, то додають краплями розчин натрію гідроксиду (с(NaOH) = 0,1 моль/дм³) до зміни забарвлення на синє, після чого вводять краплями розчин нітратної кислоти (с(HNO₃) = 0,2 моль/дм³) до появи жовтого забарвлення, додатково додають 1 см³ розчину нітратної кислоти такої ж концентрації і титрують робочим розчином Hg(NO₃)₂ до появи фіолетового забарвлення вмісту колби.

Якщо після додавання змішаного індикатора досліджувана вода забарвлюється в синій колір, то без додавання розчину натрій гідроксиду, вводять краплями розчин нітратної кислоти (с(HNO₃) = 0,2 моль/дм³) до появи жовтого забарвлення і роблять далі, як вказано вище.

Якщо концентрація хлоридів більше 100 мг/дм³, то для визначення беруть не 100 см³ води, а менший об'єм.

Проводять сліпе визначення зі 100 см³ дистильованої води, яку обробляють так само, як і досліджувану.

Тоді V(Hg(NO₃)₂ (р)), що пішов на титрування, становитиме:

$$V(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 (\text{p})) = V(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 (\text{p}))_{\text{досл.води}} - V(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 (\text{p}))_{\text{дист.води}}$$

Результати титрування

Об'єми досліджуваної та дистильованої води, взяті на титрування, см ³	Об'єм робочого титрованого розчину Hg(NO ₃) ₂ , що пішов на титрування	
	досліджуваної води, см ³	дистильованої води, см ³
V ₁ – 100	V ₁ –	V ₁ –
V ₂ – 100	V ₂ –	V ₂ –
V ₃ – 100	V ₃ –	V ₃ –
V _{сер.} – 100	V _{сер.} –	V _{сер.} –

Розрахунки за результатами титрування

$$M(\text{Cl}^-) = M(\frac{1}{2} \text{Cl}^-) = 35,45 \text{ г/моль}$$

$$c(\frac{1}{2} \text{Cl}^-) =$$

$$= \frac{c(\frac{1}{2} \text{Hg}(\text{NO}_3)_2) \cdot (V(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 (\text{p}))_{\text{досл.води}} - V(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 (\text{p}))_{\text{дист.води}}) \cdot 1000 \cdot M(\text{Cl}^-)}{V(\text{H}_2\text{O}_{\text{досл.}})} \text{ мг / дм}^3$$

4. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

4.1. Оптичні методи аналізу

Фізико-хімічні методи аналізу поділяються на оптичні, електрохімічні, хроматографічні.

До оптичного діапазону відноситься електромагнітне випромінювання з довжиною хвилі від 100 до 10000 нм.

Випромінювання з довжиною хвилі 100-380 нм – невидиме та відноситься до ультрафіолетової зони.

Видима частина спектра лежить в діапазоні довжини хвиль 380-760 нм.

Випромінювання з довжиною хвилі 760–10000 нм теж невидиме та складає інфрачервону зону.

У залежності від характеру взаємодії речовини з випромінюванням оптичні методи аналізу поділяються на:

- абсорбційні (ґрунтуються на вимірюванні поглинання світла речовиною). До таких методів відносяться колориметрія, фотоколориметрія, спектрофотометрія, атомно-абсорбційний аналіз;
- емісійні (ґрунтуються на вимірюванні інтенсивності випромінювання світла речовиною). До цих методів відносяться люмінесцентний аналіз, емісійний спектральний аналіз, полум'яна фотометрія.

Методи, що ґрунтуються на взаємодії світлового потоку із суспензіями, поділяються на:

- турбідиметрію (вимірювання послаблення світлового потоку при його проходженні через незабарвлену суспензію);
- нефелометрію (вимірювання інтенсивності світла, яке відбивається або розсіюється суспензією).

Методи, що ґрунтуються на явищі поляризації молекул під дією світлового випромінювання, поділяються на:

- рефрактометрію (вимірювання показника заломлення світла при переході з одного середовища в інше);
- поляриметрію (вимірювання кута обертання площини поляризації поляризованого світла при його проходженні через оптично активне середовище);

- інтерферометрію (вимірювання зсуву інтерференції світла при проходженні його крізь кювети з розчином речовини, розчинником та крізь коліматор).

4.1.1. Фотоколориметрія

Цей метод базується на використанні об'єднаного закону світлопоглинання Бугера-Ламберта-Бера:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \chi \cdot c \cdot b,$$

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

I – інтенсивність світлового потоку, що пройшов через розчин речовини;

χ – показник поглинання розчину;

c – концентрація досліджуваного розчину, моль/дм³;

b – товщина шару розчину, через який проходить світло, см.

Величина $\lg \frac{I_0}{I}$ називається оптичною густиною і позначається літерою A .

Показник поглинання χ – константа для кожної речовини при певній довжині хвилі світла. Вона дорівнює оптичній густині розчину з товщиною шару в 1 см і концентрацією розчину в 1 моль/дм³. Якщо концентрацію виражають в моль/дм³, тоді χ позначають через ϵ і називають молярним коефіцієнтом екстинкції. Отже, $A = \epsilon \cdot c \cdot b$.

Молярний коефіцієнт поглинання ϵ характеризує внутрішні властивості речовини і не залежить від об'єму розчину, товщини шару та інтенсивності освітлення.

Світло поглинається розчином вибірково: при деяких довжинах хвиль поглинання світла відбувається інтенсивно, а при інших світло не поглинається. Інтенсивно поглинаються кванти світла, енергія яких $h\nu$ дорівнює енергії збудження частинки і вірогідність її поглинання більша за нуль. Молярний коефіцієнт поглинання при цих довжинах хвиль має високе значення.

Розподілення за частотами або за довжинами хвиль значень молярного коефіцієнта поглинання називається спектром поглинання.

Переважно спектр поглинання виражається у вигляді графічної залежності оптичної густини A або молярного коефіцієнта поглинання ϵ від частоти ν або довжини хвилі λ падаючого світла.

Повне підпорядкування закону Бугера-Ламберта-Бера виконується тільки при монохроматичному випромінюванні, яке має місце у спектрофотометрії. При використанні немонохроматичного випромінювання, що має місце у фотоколориметрії, цей закон має наближене значення, що пов'язано з постійністю величини коефіцієнта світлопоглинання у певному інтервалі довжин хвиль, які отримують за допомогою світлофільтрів. Вони дозволяють виділити порівняно вузький інтервал довжин хвиль в області зони поглинання досліджуваної речовини.

Крім того, закон Бугера-Ламберта-Бера справедливий лише у тому випадку, коли із зміною концентрації речовини вона не зазнає хімічних змін: не відбувається асоціація молекул при високій концентрації речовини, а також речовина не дисоціює на йони. Цей закон без обмежень можна застосовувати тільки для розведених розчинів, для концентрацій речовин менше $0,01$ моль/дм³.

Відхилення від цього закону спостерігається у тому разі, коли у розчині присутні домішки інших речовин, коли досліджувана речовина гідролізується з утворенням гідрокомплексів, гідроксидів, взаємодіє з розчинником з утворенням кислих солей і ін.

У фотоколориметрії досліджуються тільки забарвлені речовини. Інтенсивність немонохроматичного випромінювання з вузьким діапазоном довжин хвиль, що пройшло крізь досліджуваний розчин, вимірюється за величиною електричного струму, який виникає у фотоелементі. Шкала індикатора градуйована у величинах оптичної густини A та у величинах коефіцієнта світлопропускання T . Величина T дорівнює відношенню $\frac{I}{I_0}$.

Відносна похибка фотоколориметричних вимірювань не перевищує 3%.

Світлофільтри вибирають таким чином, щоб максимум поглинання світла розчином відповідав мінімуму поглинання світлофільтра. Робота в області максимуму світлопоглинання забезпечує найбільш високу чутливість визначення. Бажано також, щоб чутливість приймача випромінювання (фотоелемента чи фотодіода) в області аналітичної довжини хвилі була максимальною.

Мінімальна похибка визначення на фотоелектроколориметрі буде тоді, коли оптична густина розчину знаходиться в інтервалі 0,2-0,7.

Лабораторна робота 31

Фотоколориметричне визначення загального вмісту Феруму(II) і Феруму(III) у воді

Ферум є постійним компонентом природних вод, в яких цей елемент міститься у формі сполук Fe(II) та Fe(III) у розчиненому, колоїдному та у стані зависей. Істинно розчинену та колоїдну форми Феруму визначають одночасно. Розчинені форми Феруму представлені у вигляді йонів, у вигляді гідрокомплексів та комплексів з неорганічними і органічними комплексоутворюючими речовинами природних вод. Полімерні та зв'язані з органічними сполуками форми Феруму перед аналізом переводять у йонний стан кип'ятінням проби води з кислотою. Йонні форми Феруму визначають фотометрично з тіоціанатом, сульфосаліциловою кислотою або з 1,10- фенантроліном.

Визначення загального вмісту Fe(II) та Fe(III) з тіоціанатом

Усі форми Феруму у нефільтрованій пробі води розчиняють у кислоті і окисненням переводять у Fe³⁺. У цій формі Ферум у кислому середовищі реагує з тіоціанат-іонами з утворенням комплексів криваво-червоного кольору:



Інтенсивність забарвлення пропорційна концентрації Fe³⁺ в інтервалі 0,05–4,0 мг/дм³. Тіоціанатні комплекси Fe³⁺ є нестійкими і тому інтенсивність їх забарвлення сильно залежить від концентрації SCN⁻ - іонів.

Через це при побудові калібрувального графіка та визначенні Fe³⁺ треба дотримуватись точно однакової концентрації тіоціанат-іонів. Чутливість методу становить 0,05 мг Fe³⁺/дм³.

Визначенню заважають багато катіонів металів, наприклад Cu²⁺, Co²⁺, Bi³⁺, однак вони часто не знаходяться у природних водах або їх концентрація значно менша за концентрацію сполук Феруму.

Органічні речовини і стійкі комплекси Феруму розкладають випарюванням проби води з нітратною і сульфатною кислотами. Для цього 50 см³ досліджуваної води випарюють з 1 см³ концентрованої сульфатної і 1 см³ концентрованої нітратної кислоти до появи густих білих парів. Після цього пробу розбавляють дистильованою водою до 50 см³ і аналізують.

Методика визначення

У широкогорлу колбу на 200–250 см³ вносять 50 см³ добре перемішаної проби води, яка містить не більше 4,0 мг Феруму в 1 дм³. Якщо вміст Феруму у досліджуваній воді вищий, то беруть менший об'єм і розбавляють дистильованою водою до 50 см³. Далі додають 2,5 см³ розбавленої сульфатної кислоти (1:2), 2,5 см³ розчину калій перманганату ($c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) = 0,02 \text{ моль/дм}^3$) і кип'ятять суміш протягом 3-5 хвилин доки не випарується приблизно 5 см³ рідини. До гарячого розчину додають невеликими частками розчин щавлевої кислоти ($c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$) до знебарвлення вмісту колби. Потім обережно додають розчин калій перманганату до повторної появи рожевого забарвлення. Якщо окиснений розчин каламутний, його після охолодження фільтрують і доводять об'єм до 50 см³. Далі вносять розчин хлоридної кислоти (1:1) об'ємом 2,5 см³, перемішують, додають 5 см³ розчину чи амоній тіоціанату, знову перемішують і одразу ж вимірюють оптичну густину розчину на фотоелектроколориметрі при $\lambda = 500 \text{ нм}$ проти контролю на реактиви (холостої проби). Холоста проба містить всі компоненти крім досліджуваної води, замість якої береться відповідний об'єм дистильованої води.

За калібрувальним графіком знаходять вміст Феруму в досліджуваній воді.

Приготування стандартного розчину, що містить Fe³⁺-іони, та побудова калібрувального графіка

Наважку 0,864 г хімічно чистого кристалічного препарату залізоамонійного галуни $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ вносять у мірну колбу на 1000 см³, додають 5 см³ сульфатної кислоти ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$), розчиняють у дистильованій воді і доводять об'єм до 1 дм³. В 1 см³ отриманого розчину міститься 0,1 мг Fe³⁺- іонів, його розбавляють в 2 рази, тоді в 1 см³ розчину буде міститися 0,01 мг Fe³⁺.

Для побудови калібрувального графіка у мірні колби на 50 см³ піпеткою вносять послідовно 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см³ стандартного розчину солі Феруму, у кожену колбу додають по 1 см³ розведеної (1:1) нітратної кислоти і по 5,0 см³ розчину калій чи амоній тіоціанату (w=20%). Дистильованою водою доводять об'єм до риски, перемішують і зразу ж колориметрують у кюветах з ℓ=10 мм із світлофільтром λ=420 нм (синій світлофільтр).

За значеннями оптичної густини А будують калібрувальний графік, відкладаючи на осі абсцис значення концентрації Fe³⁺, а на осі ординат – величину А.

Вміст Феруму в досліджуваній воді в мг/дм³ обчислюють за формулою:

$$P(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}) = \frac{a \cdot 1000}{V \cdot M\left(\frac{1}{4}\text{Fe}^{3+}\right)} \text{ мг / дм}^3,$$

де а – вміст Fe³⁺-іонів у пробі досліджуваного розчину, знайдена за калібрувальним графіком, мг;

V – об'єм проби води, взятий для аналізу, см³.

Визначення вмісту Феруму(III) розчинної форми у вигляді тіоціанатного комплексу проводять таким же чином, як і загального вмісту, але пробу води попередньо фільтрують, не обробляючи кислотами і перманганатом.

Лабораторна робота 32

Кількісне визначення йонів Al³⁺ у розчинах фотометричним методом

Йони Al³⁺ у слабко-кислому середовищі взаємодіють з арсеназо I з утворенням хелатного комплексу, що має фіолетово-червоне забарвлення.

Утворений забарвлений розчин колориметрують.

Хід визначення

У пробірку вносять від 1 до 5 см³ досліджуваного розчину, додають 0,2 см³ розчину хлоридної кислоти (с(1/1HCl) = 2,0 моль/дм³), 1 см³ водного розчину арсеназо (w=0,05%) і перемішують. Потім вносять



0,5 см³ водного розчину уротропіну (w=2,5%), знову перемішують, доводять об'єм до 10 см³ і енергійно струшують. У отриманому розчині рН повинно бути в межах 5,1-5,8. За наявності у досліджуваній пробі йонів Fe³⁺ та Cu²⁺, які заважають виявленню Al³⁺ за цим методом, до розчину додають 0,5 см³ розчину аскорбінової кислоти (w=0,5%) та 1 см³ розчину тіосечовини (w=5%) для зв'язування йонів, що заважають. Наявні у досліджуваному розчині йони Zn²⁺ та Cr³⁺ не заважають визначенню йонів Al³⁺ за цим методом.

Через 15 хвилин після перемішування розчину інтенсивність фіолетово-червоного забарвлення вимірюють на фотоелектроколориметрі із зеленим світлофільтром ($\lambda=536$ нм) з $l=20$ мм. Забарвлення розчину стійке протягом 1,5 години.

Вміст у досліджуваному розчині йонів Al³⁺ визначають за калібрувальним графіком.

Побудова калібрувального графіка

Готують стандартний розчин солі Алюмінію. Для цього алюмінієвий галун KAl(SO₄)₂·12H₂O масою 1,7583 г розчиняють у воді в мірній колбі на 100 см³ і підкислюють хлоридною кислотою до $c(^1/1\text{HCl})=0,1$ моль/дм³. Отриманий розчин містить 1 мг/см³ йонів Al³⁺.

Розбавленням водою у 100 разів отримують робочий розчин, що містить 0,01 мг/см³ йонів Al³⁺.

Таблиця для побудови калібрувального графіка

Реактиви	Номер стандарту								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Стандартний розчин, що містить 0,01 мг/см ³ йонів Al ³⁺ , см ³	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
Розчин HCl (с(HCl)=2 моль/дм ³)	У всі пробірки по 0,2 см ³								
Розчин арсеназо I (w=0,05 %)	У всі пробірки по 1 см ³								
Розчин уротропіну (w=2,5 %)	У всі пробірки по 0,5 см ³								
Бідистильована вода, см ³	8,3	8,2	8,1	8,0	7,9	7,8	7,7	7,6	7,5
Вміст йонів Al ³⁺ у пробі, мкг	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Оптична густина, А									

Розрахунки вмісту Al³⁺-іонів у досліджуваному розчині обчислюємо за формулою:

$$P(\text{Al}^{3+}) = \frac{a \cdot 1000}{V} \text{ мкг/дм}^3,$$

де а – вміст Al³⁺-іонів у пробі досліджуваного розчину, знайдений за калібрувальним графіком, мкг;

V – об'єм води, взятий для аналізу, см³.

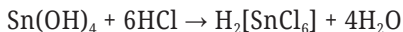
Лабораторна робота 33

Кількісне визначення у розчинах загального вмісту Sn²⁺ та Sn(IV) колориметричним методом

Станум у сполуках може бути зі ступенями окиснення +2 та +4. Катіони Sn²⁺ є сильними відновниками, а тому легко окиснюються до Sn(IV), особливо у лужному середовищі.

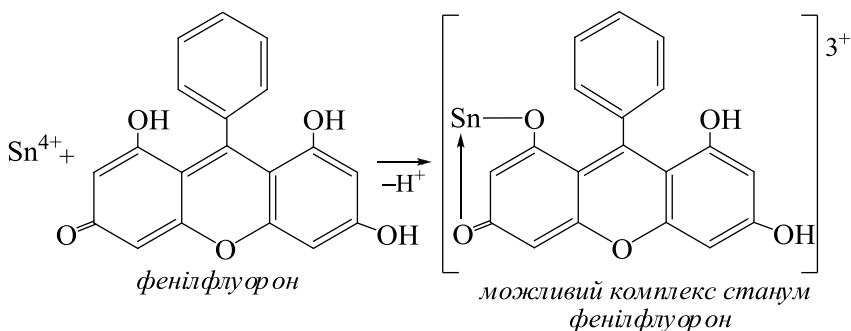
Катіони Sn⁴⁺ у водному розчині сильно гідролізуються, являють собою суспензію білого кольору Sn(OH)₄. Тому досліджувані розчини, що містять сполуки Стануму, завжди будуть мати білі осади продуктів гідролізу солей Стануму або помутніння розчинів. При додаванні

до такої системи концентрованої хлоридної кислоти осад $\text{Sn}(\text{OH})_4$ розчиняється з утворенням комплексної сполуки, у якій $\text{Sn}(\text{IV})$ знаходиться у складі комплексного аніона:



При дії інших кислот, наприклад, H_2SO_4 , $\text{Sn}(\text{IV})$ у сильно-кислому середовищі знаходиться у формі катіона Sn^{4+} .

Колориметричний метод визначення у системах Стануму у формі Sn^{2+} та $\text{Sn}(\text{IV})$ базується на обробці досліджуваного розчину з осадом сумішшю концентрованої сульфатної кислоти і гідроген пероксиду, взаємодії Sn^{4+} з фенілфлуороном з утворенням забарвленого продукту реакції. Оптичну густину забарвленого розчину визначають на фотоелектроколориметрі.



Хід визначення

Якщо рН досліджуваного розчину менше 5,0, то у такому розчині солі Стануму гідролізуватися не будуть, Станум буде у формі Sn^{2+} та Sn^{4+} . Якщо досліджуваний розчин містить білий осад чи помутніння, то беруть 25 cm^3 суспензії, додають 1 cm^3 гідроген пероксиду та розчин H_2SO_4 (1:1) до повного розчинення осаду. Пергідроль окиснює Sn^{2+} до Sn^{4+} . Доводять об'єм утвореного розчину до 50 cm^3 .

Беруть 0,5, 1,0 чи 2,0 cm^3 отриманого розчину, що містить йони Sn^{4+} , додають 1 cm^3 дистильованої води і нейтралізують розчином амоніаку ($w=25\%$), а потім розчином амоніаку (1:1) до рН=5,0. Після цього вносять 0,6 cm^3 розчину H_2SO_4 (1:1), 1 cm^3 розчину фенілфлуорону ($w=0,03\%$) в етанолі, підкисленому 0,2 cm^3 H_2SO_4 (1:1).

Реактив готується при нагріванні на водяній бані. Придатний для використання протягом 7 діб.

Якщо у досліджуваному розчині присутні йони Fe^{3+} або Sb^{3+} , що заважають такому визначенню Sn(IV) , то їх зв'язують у комплекси з аскорбіновою кислотою з масовою часткою 5%, який вносять у досліджуваний розчин об'ємом $0,5 \text{ см}^3$. Об'єм проби доводять дистильованою водою до 10 см^3 і добре перемішують. Через 40-50 хв. розвивається забарвлення розчину. Оптичну густину розчину вимірюють на фотоелектроколориметрі.

Для кількісного визначення сполук Стануму у досліджуваній системі будують калібрувальний графік у координатах: оптична густина розчину A – вміст у $\text{мкг Sn}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$.

Побудова калібрувального графіка

Для побудови калібрувального графіка готують стандартний розчин $\text{Sn(SO}_4)_2$. Для цього $0,05 \text{ г}$ металічного олова у вигляді дрібно нарізаних стружок розчиняють у суміші $15 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$) та $1-2 \text{ см}^3$ гідроген пероксиду при нагріванні на водяній бані. Після охолодження розчин кількісно переносять у мірну колбу на 50 см^3 і доводять до риски розчином H_2SO_4 (1:1). 1 см^3 такого розчину містить 1 мг йонів Sn^{4+} . Цей розчин розбавляють у 100 разів розчином H_2SO_4 ($w=10\%$). Робочий стандартний розчин містить $0,01 \text{ мг/см}^3$ йонів Sn^{4+} . Цей розчин придатний для використання протягом 3 діб.

У ряд пронумерованих пробірок вносять робочий стандартний розчин, що містить йонів Sn^{4+} 0; 0,1; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 мкг у пробі. У всіх пробірках нейтралізують їх вміст розчином амоніаку ($w=25\%$), далі розчином амоніаку (1:1) до $\text{pH}=5,0$. Після цього у всі пробірки вносять по $0,6 \text{ см}^3$ розчину H_2SO_4 (1:1), 1 см^3 розчину фенолфлуорону, доводять об'єм до 10 см^3 дистильованою водою і добре перемішують. Через 40-50 хв. вимірюють оптичну густину проб на фотоелектроколориметрі. На осі ординат відкладають оптичну густину проб, а на осі абсцис – вміст йонів Sn^{4+} у пробі в мкг .

Розрахунки вмісту в досліджуваному розчині з осадом йонів $\text{Sn}^{2+} + \text{Sn(IV)}$

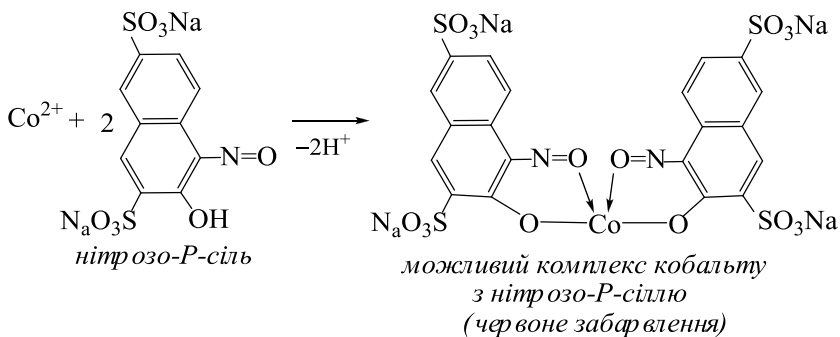
$$P(\text{Sn}^{2+} + \text{Sn(IV)}) = \frac{m_1 \cdot V}{V_1 \cdot V_2} \text{ мкг/см}^3$$

де $m(\text{Sn}^{2+}+\text{Sn}(\text{IV}))$ – маса Стануму у початковому об’ємі взятої для дослідження суспензії, $\text{мкг}/\text{см}^3$;
 m_1 – маса $(\text{Sn}^{2+}+\text{Sn}(\text{IV}))$ у пробі, знайдена за калібрувальним графіком, мкг ;
 V – загальний об’єм досліджуваного розчину після обробки розчином H_2SO_4 та H_2O_2 , см^3 ;
 V_1 – об’єм проби, взятий для колориметричного визначення, см^3 ;
 V_2 – початковий об’єм досліджуваної суспензії, см^3 .

Лабораторна робота 34

Кількісне визначення $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ у технічному продукті фотокolorиметричним методом

При взаємодії солей Кобальту з нітрузо-Р-сіллю утворюється комплексна сполука, що має червоне забарвлення. За значенням оптичної густини забарвленого розчину, користуючись калібрувальним графіком, визначають вміст у досліджуваній пробі йонів Co^{2+} .



Йони Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} у стократній кількості не заважають такому визначенню йонів Co^{2+} .

Хід визначення

Наважку досліджуваного технічного продукту масою близько 0,5 г, зважену з точністю до 0,0002 г, розчиняють у 1 дм^3 дистильованої води, підкисленої близько 0,5 см^3 розбавленої HNO_3 .

Отриманий досліджуваний розчин об'ємом 5 см³ вносять у пробірку, додають 1 см³ водного розчину х.ч. нітросо-Р-солі (w=0,1%) (натрію нітросо-2-нафтол-3,6-дисульфонату), 2 см³ розчину натрій ацетату (w=40%), розчин перемішують, ставлять пробірку на 3 хв. у киплячу водяну баню. Потім додають 2 см³ розчину HNO₃ (1:1) і через 20 хв. вимірюють оптичну густину отриманого розчину у кюветі з ℓ=10 мм з синім світлофільтром (λ=420 нм).

Для кількісного визначення вмісту CoSO₄·7H₂O у технічному препараті будують калібрувальний графік у координатах: оптична густина забарвленого розчину А – вміст у пробі у мкг йонів Co²⁺.

Для цього готують стандартний розчин кобальт(II) сульфату. Перекристалізований кобальт(II) сульфат CoSO₄·7H₂O (х.ч.) масою 0,4770 г вносять у мірну колбу об'ємом 100 см³, розчиняють у підкисленій нітратною кислотою воді (~0,5 см³ розбавленої HNO₃ на 1 дм³ води) і доводять водою до риски. Отриманий розчин містить 1 мг/см³ йонів Co²⁺. Розбавленням у 100 разів отримують робочий стандартний розчин, що містить 0,01 мг/см³ йонів Co²⁺.

**Таблиця для побудови калібрувального графіка
для визначення йонів Co²⁺**

Реактив	Номер стандарту									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Стандартний робочий розчин, що містить 0,01 мг/см ³ Co ²⁺ , см ³	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0
Підкислена вода, см ³	5	4,95	4,9	4,8	4,7	4,6	4,5	4,4	4,2	4,0
Розчин нітросо-Р-солі (w=0,1%)	У всі пробірки по 1 см ³									
Розчин натрій ацетату (w=40%)	У всі пробірки по 2 см ³									
Розчин нітратної кислоти (d=1,4)	У всі пробірки по 2 см ³									
Вміст йонів Co ²⁺ у пробі, мкг	0	0,5	1	2	3	4	5	6	8	10
Оптична густина, А										

Розрахунки вмісту CoSO₄·7H₂O у технічному продукті:

$$M(\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 281 \text{ г/моль}; M(\text{Co}^{2+}) = 59 \text{ г/моль}$$

$$w(\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = \frac{m \cdot M(\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot V \cdot 100}{M(\text{Co}^{2+}) \cdot V_1 \cdot m_1 \cdot 1000} \%,$$

де m – маса йонів Co^{2+} у пробі, знайдена за калібрувальним графіком, мг;

m_1 – маса наважки досліджуваного матеріалу, г;

V – загальний об'єм досліджуваного розчину, cm^3 ;

V_1 – об'єм проби, взятий для проведення кольорової реакції, cm^3 .

Лабораторна робота 35

Кількісне визначення ZnO у фармацевтичному препараті фотометричним методом

Метод базується на розчиненні цинк оксиду в хлоридній кислоті і визначенні Zn^{2+} -іонів колориметричним методом за реакцією з сульфарсазеном.

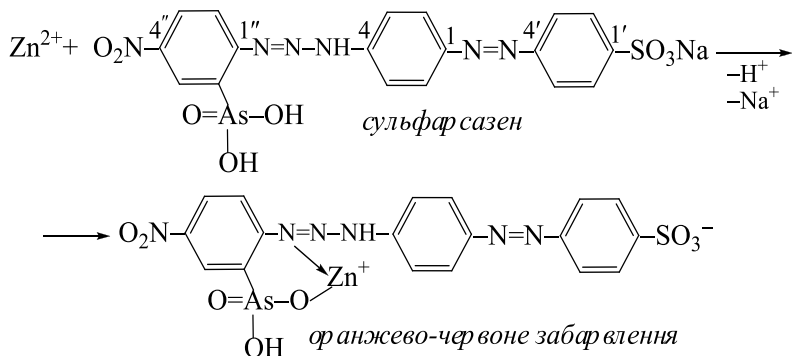
Чутливість визначення – 2,5 мкг/5 cm^3 йонів Zn^{2+} .

При взаємодії йонів Zn^{2+} у слабо-лужному ($\text{pH}=7-10$) розчині з сульфарсазеном утворюється комплексна сполука, що має оранжево-червоне забарвлення.

Сульфарсазен (4"-нітробензен -1,4'-діазааміно -1,4' - азобензен - 2"-арсоно-1'-сульфо кислота (натрієва сіль) являє собою червоно-коричневий порошок, розчинний у воді і розчинах лугів, погано розчинний у спиртах. У розчині NaOH ($c(1/1\text{NaOH})=1,0$ моль/ dm^3) реактив має синьо-фіолетове забарвлення, а в розчині лугу ($c(1/1\text{NaOH})=0,05$ моль/ dm^3) – буро-жовте забарвлення. Мінеральні кислоти реактив руйнують.

Розчини сульфарсазену, зазвичай, застосовують для фотометричного визначення йонів Pb^{2+} , через що сульфарсазен має ще назву плумбон ІРЕА. Сульфарсазен утворює також забарвлені сполуки з Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} та ін. Він застосовується і як метало-індикатор для комплексонометричного визначення йонів Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , тобто сульфарсазен є комплексоном і утворює з такими йонами металів хелатні комплекси.

Найбільш імовірним хелатним комплексом цинку з сульфарсазеном є такий:



Хід визначення

Наважку препарату ZnO масою близько 0,3 г, зважену з точністю до 0,0002 г, кількісно переносять у мірну колбу на 1 дм³, додають розчин хлоридної кислоти ($c(^1/1\text{HCl})=1,0$ моль/дм³) до повного розчинення цинк оксиду; утворений розчин нейтралізують розчином амоніаку ($w=5\%$) до $\text{pH}\sim 7,0$, доводять дистильованою водою до риски колби.

З отриманого розчину відбирають у пробірку 2,2 см³, додають 0,8 см³ розчину винної кислоти ($w=10\%$), 0,2 см³ розчину лимонної кислоти ($w=10\%$), та 0,8 см³ розчину амоніаку ($w=5\%$). Вміст пробірки збовтують, додають 1 см³ розчину сульфарсазену ($w=0,02\%$). З'являється оранжево-червоне забарвлення розчину. Забарвлений розчин колориметрують у кюветі з $\ell=10$ мм із синім світлофільтром ($\lambda=420$ нм).

Для кількісного визначення вмісту у досліджуваній пробі йонів Zn^{2+} , будують калібрувальний графік у координатах: оптична густина забарвленого розчину A – вміст йонів Zn^{2+} в мкг у пробі.

Для побудови калібрувального графіка готують стандартний розчин солі Цинку. Зважують на аналітичних терезах 0,4415 г $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), кількісно переносять у мірну колбу на 1 дм³, розчиняють у бідистильованій воді і доводять водою до риски. В 1 см³ отриманого розчину міститься 0,1 мг йонів Zn^{2+} . Частина отриманого розчину розбавляють бідистильованою водою у 10 разів і отримують розчин цинк сульфату з вмістом у 1 см³ Zn^{2+} -іонів 0,01 мг.

**Таблиця для побудови калібрувального графіка
для визначення йонів Zn^{2+}**

Реактив	Номер стандарту												
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Стандартний розчин із вмістом Zn^{2+} 0,01 мг/см ³ , см ³	0	0,25	0,5	0,7	1,0	1,5	2,0						
Стандартний розчин із вмістом Zn^{2+} 0,1 мг/см ³ , см ³								0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0
Бідистильована вода, см ³	2,2	1,95	1,7	1,5	1,2	0,7	0,2	1,9	1,8	1,7	1,6	1,4	1,2
Розчин винної кислоти (w=10%)	У всі пробірки по 0,8 см ³												
Розчин лимонної кислоти (w=10%)	У всі пробірки по 0,2 см ³												
Розчин амоніаку (w=5%)	У всі пробірки по 0,8 см ³												
Розчин сульфарсазону (w=0,02%)	У всі пробірки по 1 см ³												
Вміст Zn^{2+} у пробі, мкг	0	2,5	5	7	10	15	20	30	40	50	60	80	100
Оптична густина, А													

За калібрувальним графіком визначають вміст у мкг йонів Zn^{2+} у досліджуваній пробі.

Розрахунки вмісту ZnO у технічному продукті:

$$w(ZnO) = \frac{m_1 \cdot M(ZnO) \cdot V \cdot 100}{m \cdot M(Zn^{2+}) \cdot V_1 \cdot 10^6} \%,$$

де m – маса наважки технічного продукту ZnO , г;

m_1 – маса йонів Zn^{2+} у пробі хлориднокислотного розчину ZnO , знайдена за калібрувальним графіком, мкг;

V – загальний об'єм хлориднокислотного розчину взятої наважки ZnO , см³;

V_1 – аліквотний об'єм хлориднокислотного розчину ZnO , взятий для проведення кольорової реакції, см³;

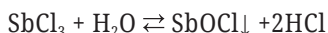
10^6 – переведення маси наважки з г у мкг.

Лабораторна робота 36

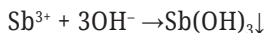
Кількісне визначення у розчинах сумарного вмісту йонів Sb^{3+} та $Sb(V)$ фотометричним методом

Метод базується на відновленні Sb^{5+} до Sb^{3+} , утворенні у присутності HCl йонів $[SbCl_6]^{3-}$, отриманні при взаємодії з діамантовим зеленим забарвленого продукту, який потім екстрагується толуеном. Інтенсивність забарвлення толуенового розчину пропорційна вмісту $Sb^{3+} + Sb(V)$ та вимірюється на фотоелектроколориметрі.

Солі Sb^{3+} сильно гідролізуються, тому водні розчини солей Стибію являють собою суспензії стибілів або антимонітів, наприклад:



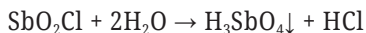
У лужному розчині утворюється білий осад стибію (III) гідроксиду:



Солі $Sb(V)$ гідролізуються з утворенням білого осаду основної солі:



Якщо реакційну суміш підігріти, то реакція йде до утворення ортостибатної кислоти H_3SbO_4 або $SbO(OH)_3$:

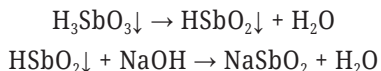


Осад H_3SbO_4 розчиняється при дії кислоти:



Отже, Стибій у формі йонів Sb^{3+} та Sb^{5+} може існувати тільки у сильно-кислих розчинах. У слабо-кислих, нейтральних розчинах Стибій існує у формі нерозчинних сполук білого кольору.

Маючи амфотерні властивості, $Sb(OH)_3$ розчиняється як в кислотах, так і в розчинах лугів:



У даному разі Стибій входить до складу аніона SbO_2^- , але не як катіон Sb^{3+} .

У лужному середовищі за участі NaOH , KOH або $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ комплексний аніон $[\text{SbCl}_6]^-$ перетворюється на білий осад метастибатної кислоти:



Хід визначення

Беруть певний об'єм досліджуваної системи, що містить суспензію нерозчинних форм Стибію, додають розчин хлоридної кислоти (1:1) до повного розчинення твердих часток сполук Стибію, доводять об'єм до 10 см^3 розчином хлоридної кислоти (1:1). У такому розчині Стибій буде у формі Sb^{3+} та Sb^{5+} .

Відбирають 4 см^3 отриманого розчину, додають 1 см^3 дистильованої води, $0,5 \text{ см}^3$ розчину SnCl_2 ($w=10\%$) в хлоридній кислоті (1:1) і ретельно збовтують. Катіони Sb^{5+} відновлюються під дією відновника Sn^{2+} до Sb^{3+} . Через 5хв. додають $0,5 \text{ см}^3$ розчину NaNO_2 ($w=7\%$), струшують і через декілька хвилин вносять $0,5 \text{ см}^3$ насиченого розчину сечовини ($50 \text{ г } \text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ розчиняють у 50 см^3 гарячої води). Пробірку струшують і через 5 хв. додають $0,1 \text{ см}^3$ розчину діамантового зеленого (1 г барвника розчиняють при нагріванні на водяній бані в 100 см^3 спиртово-водного розчину (1:3); після охолодження розчин відфільтровують і зберігають у склянці з темного скла). Розчин знову ретельно перемішують, і забарвлену сполуку екстрагують $2,5 \text{ см}^3$ толуену. Толуеновий шар обережно відбирають піпеткою у суху пробірку і колориметрують.

Для кількісного визначення $\text{Sb}^{3+} + \text{Sb(V)}$ будують калібрувальний графік у координатах: оптична густина толуенового розчину A – вміст у $\mu\text{кг}$ Sb в пробі.

Для побудови калібрувального графіка готують стандартний розчин солі Стибію. Зважують $0,0265 \text{ г}$ Sb_2O_5 , наважку розчиняють у мірній колбі на 100 см^3 в хлоридній кислоті (1:1). Такий розчин містить $0,2 \text{ мг}$ Sb^{5+} в 1 см^3 . Робочий розчин з вмістом $0,01 \text{ мг/см}^3$ йонів Sb^{5+} готують розбавленням початкового розчину хлоридною кислотою (1:1).

**Таблиця для побудови калібрувального графіка
для визначення йонів Стибію**

Реактиви	Номер стандарту					
	0	1	2	3	4	5
Стандартний робочий розчин, що містить йони Sb^{5+} 0,01 мг/см ³ , см ³	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Хлоридна кислота (1:1), см ³	4	3,8	3,6	3,4	3,2	3,0
Дистильована вода	У всі пробірки по 1,0 см ³					
Розчин $SnCl_2$ (w=10% у розчині HCl (1:1))	У всі пробірки по 0,5 см ³					
Розчин $NaNO_2$ (w=7%)	У всі пробірки по 0,5 см ³					
Розчин сечовини (50 г в 50 см ³ води)	У всі пробірки по 0, см ³					
Діамантовий зелений	У всі пробірки по 0,1 см ³					
Толуен	У всі пробірки по 2,5 см ³					
Вміст у пробі йонів Sb^{3+} , мкг	0	2	4	6	8	10
Оптична густина толуенового розчину, А						

Розрахунки вмісту у досліджуваному розчині йонів $Sb^{3+} + Sb(V)$:

$$m(Sb^{3+} + Sb(V)) = \frac{m_1 \cdot V \cdot 1000}{V_1 \cdot V_2} \text{ мкг/дм}^3,$$

де m_1 – маса йонів Sb^{3+} у пробі, знайдена за калібрувальним графіком, мкг;

V – загальний об'єм розчину після розчинення нерозчинних сполук Стибію хлоридною кислотою, см³;

V_1 – об'єм суспензії нерозчинних сполук Стибію, взятий для дослідження, см³;

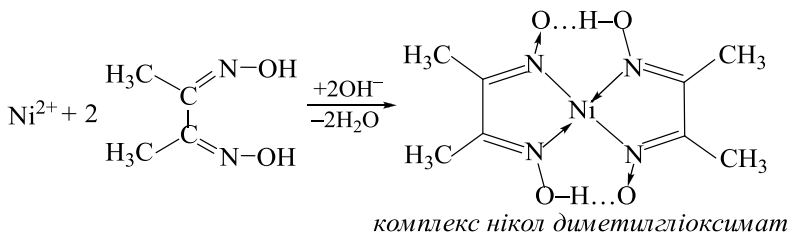
V_2 – об'єм хлориднокислотного розчину, взятий для проведення кольорової реакції, см³.

Лабораторна робота 37

Кількісне визначення $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ у технічному продукті фотометричним методом

Метод базується на утворенні у присутності окисника хелатного комплексу Ніколу з диметилглюкسیمом, який має червоне забарвлення. Отриманий забарвлений розчин колориметрують. За оптичною густиною розчину визначають вміст у пробі йонів Ni^{2+} .

Диметилглюкسیم взаємодіє з Ni^{2+} -іонами за реакцією:



Йони Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} у кількостях до 0,2 мг у пробі не заважають такому визначенню.

Хід визначення

Наважку досліджуваного технічного продукту близько 0,5 г, зважену на аналітичних терезах з точністю до 0,0002 г, розчиняють у мірній колбі на 100 см^3 у воді, підкислений 0,1 см^3 розчину нітратної кислоти (1:1).

Отриманий розчин об'ємом 5 см^3 вносять у пробірку, додають по 1 см^3 розчинів сегнетової солі $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ($w=20\%$), NaOH ($w=5\%$), амоній персульфату $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($w=3\%$) свіжоприготовленого та розчин диметилглюксіму ($w=1\%$ в NaOH ($w=5\%$)). Після додавання кожного реактиву вміст пробірки збовтують. Забарвлення розчину досягає максимуму через 15 хв. і залишається постійним протягом декількох діб. Інтенсивність забарвлення досліджуваного розчину визначають на фотоелектроколориметрі.

Побудова калібрувального графіка для визначення йонів Ni^{2+}

Готують стандартний розчин нікол(II) сульфату. Для цього перекристалізований $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ масою 0,4786 г розчиняють у мірній колбі на 100 cm^3 у воді, підкисленій $0,1 \text{ cm}^3$ розчину нітратної кислоти (1:1). Розчин доводять водою до риски. Отриманий розчин містить 1 mg/cm^3 йонів Ni^{2+} . Розбавленням цього розчину водою у 100 разів отримують робочий розчин, що містить $0,01 \text{ mg/cm}^3$ йонів Ni^{2+} .

**Таблиця для побудови калібрувального графіка
для визначення йонів Ni^{2+}**

Реактив	Номер стандарту										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Стандартний робочий розчин, що містить Ni^{2+} $0,01 \text{ mg/cm}^3$, cm^3	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Дистильована вода, cm^3	5	4,9	4,8	4,7	4,6	4,5	4,4	4,3	4,2	4,1	4,0
Розчин сегнетової солі (w=20%)	У всі пробірки по 1 cm^3										
Розчин NaOH (w=5%)	У всі пробірки по 1 cm^3										
Розчин $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (w=3%)	У всі пробірки по 1 cm^3										
Розчин диметилглюксиму (w=1%)	У всі пробірки по 1 cm^3										
Вміст у пробі йонів Ni^{2+} , мкг	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Оптична густина, А											

Калібрувальний графік будують, відкладаючи на осі ординат значення оптичної густини розчину, а на осі абсцис – вміст у мкг йонів Ni^{2+} у пробі.

За калібрувальним графіком знаходять вміст у мкг йонів Ni^{2+} у досліджуваному розчині, взятому для аналізу (5 cm^3).

Розрахунки вмісту $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ у досліджуваному продукті:

Розраховують вміст $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ у наважці досліджуваного технічного продукту:

$$m(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{Ni}^{2+}) \cdot M(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot V}{M(\text{Ni}^{2+}) \cdot V_1} \text{ мкг,}$$

де $m(\text{Ni}^{2+})$ – маса йонів Ni^{2+} у розчині проби, взятої для проведення кольорової реакції, знайдена за калібрувальним графіком, мкг;

V – загальний об'єм розчину наважки досліджуваного продукту, см^3 ;

V_1 – об'єм розчину проби, взятої для проведення кольорової реакції, см^3 .

Масова частка $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ у технічному продукті розраховується за формулою:

$$w(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot 100}{m(\text{наважки}) \cdot 10^6} \%,$$

де $m(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ – маса нікол(II) сульфату в мкг у наважці технічного продукту, знайдена за кольоровою реакцією;

$m(\text{наважки})$ – маса в грамах технічного продукту, взята для дослідження;

10^6 – переведення грамів у мікрограми.

Лабораторна робота 38

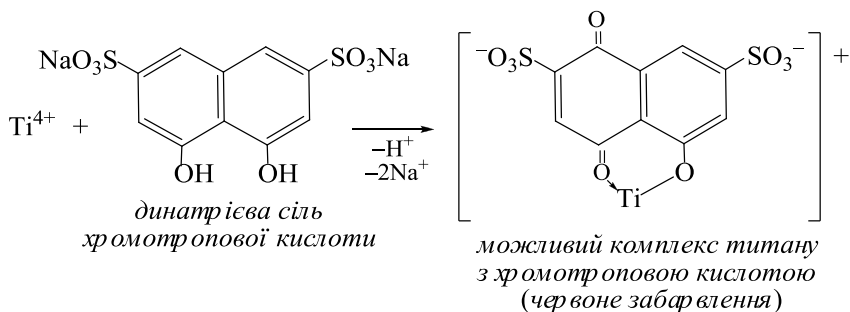
Кількісне визначення титану діоксиду у білій глині колориметричним методом

Метод базується на утворенні комплексної сполуки Титану з хромотроповою кислотою, яка має червоне забарвлення, і фотометруванні забарвлених розчинів.

Сполуки Магнію, Алюмінію, Силіцію, а також Феруму у кількостях до 0,02 мг у пробі такому визначенню не заважають.

Хід визначення

Наважку білої глини (каоліну), що містить TiO_2 , масою близько 2 г, зваженою на аналітичних терезах з точністю до 0,0002 г, сплавають з 5 г KHSO_4 або піросульфату $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ у муфельній печі, посту-



пово підвищуючи температуру печі від 300 до 600°C. Сплавлення відбувається протягом 10-15 хв. Після охолодження до плаву додають 100 см³ гарячого розчину H₂SO₄ (w=0,5%) і помішують скляною паличкою до повного розчинення плаву. Отриманий розчин доводять розчином H₂SO₄ (w=5%) до 1 дм³.

Для аналізу беруть 5 см³ отриманого розчину, що містить Ti(SO₄)₂, додають 0,1 см³ розчину Fe₂(SO₄)₃ (w=10%) (1см³ такого розчину ферум(III) сульфату відповідає вмісту 20 мг Fe³⁺). Далі цей розчин нейтралізують розчином NH₃·H₂O (w=10%) до появи жовтого забарвлення, яке поступово зникає. Потім у пробірку вносять 1 см³ свіжоприготовленого розчину аскорбінової кислоти (w=3%) для відновлення Fe³⁺ до Fe²⁺, який з хромотроповою кислотою не утворює забарвленого комплексу, 5 см³ свіжоприготовленого розчину динатрієвої солі хромотропової кислоти (w=2%) і перемішують. Доводять об'єм розчину до 8,5 см³ ацетатним буферним розчином (рН=2,5-3,5) (буферний розчин готують розчиненням 6,44 г натрій ацетату у воді, додають 30 см³ льодяної оцтової кислоти і доводять об'єм до 1 дм³ водою). Через 10 хв. вимірюють оптичну густину отриманого розчину червоного забарвлення на фотоелектроколориметрі у кюветі з ℓ=10 мм з синім світлофільтром (λ=420 нм).

Для кількісного визначення TiO₂ у досліджуваній глині будують калібрувальний графік.

Побудова калібрувального графіка для визначення TiO₂

Для побудови калібрувального графіка треба мати стандартний розчин Ti(SO₄)₂. Для його отримання можна взяти чистий TiO₂, попередньо прожарений до постійної маси. Титан діоксид масою 0,1668 г сплавають з 0,5 г KHSO₄ чи K₂S₂O₇ у муфельній печі так, як і з пробую

досліджуваного препарату. Плав розчиняють у розчині H_2SO_4 ($w=5\%$) і переводять у мірну колбу на 1 дм^3 . Розчин доводять до риски розчином H_2SO_4 ($w=5\%$). У 1 см^3 цього розчину міститься $0,1\text{ мг}$ йонів Ti^{4+} . Відповідним розбавленням водою готують робочий розчин із вмістом Ti^{4+} $0,01\text{ мг/см}^3$.

У ряд пронумерованих пробірок вносять робочий стандартний розчин титан сульфату з вмістом йонів Ti^{4+} $0; 0,3; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0\text{ мкг}$ у пробі. А далі виконують ту ж послідовність операцій, що і з дослідними пробами.

Оптичні густини проб відкладають на осі ординат калібрувального графіка, а на осі абсцис – вміст у мкг йонів Ti^{4+} у пробах.

За калібрувальним графіком знаходять вміст Ti^{4+} у досліджуваній пробі.

Розрахунки вмісту TiO_2 у досліджуваному каоліні:

$$M(\text{TiO}_2) = 80\text{ г/моль}; M(\text{Ti}^{4+}) = 48\text{ г/моль}.$$

Масова частка TiO_2 у досліджуваному каоліні становить:

$$w(\text{TiO}_2) = \frac{m \cdot M(\text{TiO}_2) \cdot V \cdot 100}{m_1 \cdot M(\text{Ti}^{4+}) \cdot V_1 \cdot 10^6} \%,$$

де m – вміст йонів Ti^{4+} у досліджуваній пробі розчину $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, знайдений за калібрувальним графіком, мкг ;

m_1 – маса наважки досліджуваної білої глини, що містить TiO_2 , г ;

V – загальний об'єм розчину після розчинення плаву у H_2SO_4 , см^3 ;

V_1 – об'єм розчину $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, взятий для проведення кольорової реакції, см^3 ;

10^6 – переведення маси наважки з грамів у мікрограми .

Лабораторна робота 39

Визначення вмісту SiO_2 та силікатів у фармацевтичному препараті фотометричним методом

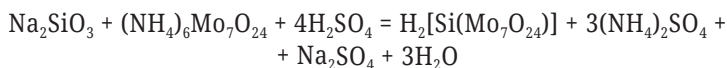
Метод базується на сплавленні сполук Силіцію з сумішшю K_2CO_3 та Na_2CO_3 і колориметричному визначенні SiO_3^{2-} у розчині за реакцією з молібденовою кислотою.

Сполуки Фосфору та Арсену за цим методом не заважають визначенню.

При взаємодії розчинних силікатів, що містять йони SiO_3^{2-} , з амонію молібдатом у кислому середовищі при $\text{pH}=0,8-0,95$ утворюється забарвлена у жовтий колір силіцій молібденова гетерополікислота $\text{H}_3[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. У даній гетерополікислоті роль центрального атома виконує атом Силіцію, а координованими йонами є йони Молібдену зі ступенем окиснення елемента +6.

Гетерополікислоти утворюються тільки в кислому середовищі. При нейтралізації розчину або в лужному середовищі вони розкладаються. Дана силіцій молібденова гетерополікислота розкладається з утворенням Na_2SiO_3 та Na_2MoO_4 . За наявності у розчині сполук, що зв'язують Молібден, гетерополікислоти також розпадаються.

Фотометричне визначення Силіцію базується на утворенні силіцій молібденової гетерополікислоти, її відновленні до сполуки, що має синє забарвлення, визначенні оптичної густини утвореного забарвленого розчину. За цією реакцією визначають центральний йон (Силіцію), хоча синій колір розчину обумовлений відновленням координованого йона комплексу (Молібдену(VI) у Молібден(V)), який має синє забарвлення. Інтенсивність забарвлення розчину пропорційна вмісту силікатів.



Хід визначення

Наважку висушеної досліджуваної глини масою близько 0,1 г, зважену на аналітичних терезах з точністю до 0,0002г, поміщають у платиновий тигель (тиглі з керамічних матеріалів застосовувати не можна), вносять у тигель суміш безводних K_2CO_3 та Na_2CO_3 , змішаних у співвідношенні 5:4, масою приблизно 1 г. Тигель ставлять у муфельну піч, розігрівають її до температури 800-900°C і витримують тигель до повного розплавлення суміші. Потім тигель виймають з печі, охолоджують. Плав обробляють невеликими порціями води. Розчин нагрівають у тиглі майже до кипіння і зливають у мірну колбу ємністю 25 см³. Отриманий розчин з плаву підкислюють розчином H_2SO_4 ($c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=1,0$ моль/дм³) до слабо-кислої реакції. Кислотність не повинна бути вищою, ніж розчин H_2SO_4 ($c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=1,0$ моль/дм³). Доводять розчин у мірній колбі водою до риски.

У пробірку відбирають 1-4 см³ досліджуваного розчину (у залежності від вмісту силікатів у досліджуваному об'єкті), доливають водою до 4 см³ та додають при струшуванні 0,1 см³ розчину амоній молібдату. Розчин амоній молібдату готують розчиненням 7,5 г (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O у гарячій воді, додають 32 см³ розчину сульфатної кислоти (c(1/2H₂SO₄)=10,0 моль/дм³), після охолодження доводять водою до 100 см³. Через 5 хв. до досліджуваного розчину додають 1 см³ розчину винної кислоти (w=5%) та 0,1 см³ розчину аскорбінової кислоти (w=1%).

Розвивається синє забарвлення розчину. Через 20хв. вимірюють оптичну густину забарвленого розчину на фотоелектроколориметрі у кюветі з ℓ=10 мм з червоним світлофільтром (λ=600 нм).

Для кількісного визначення силікатів у досліджуваному об'єкті у перерахунку на SiO₂, будують калібрувальний графік.

Побудова калібрувального графіка для визначення силікатів

Готують стандартний розчин силікату. Натрій силікат Na₂SiO₃·9H₂O (х.ч.) масою 0,0473 г розчиняють у мірній колбі на 100 см³, доводять об'єм водою до риски. Такий розчин містить SiO₃²⁻-іонів

Таблиця для побудови калібрувального графіка для визначення силікатів

Реактиви	Номер стандарту											
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Стандартний розчин силікату у перерахунку на SiO ₂ 0,01 мг/см ³ , см ³	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
Дистильована вода, см ³	4	3,9	3,8	3,6	3,4	3,2	3,0	2,8	2,6	2,4	2,2	2,0
Розчин амоній молібдату	У всі пробірки по 0,1 см ³											
Розчин винної кислоти (w=5%)	У всі пробірки по 1,0 см ³											
Розчин аскорбінової кислоти (w=1%)	У всі пробірки по 0,1 см ³											
Вміст силікатів у пробі в перерахунку на SiO ₂ , мкг	0	1	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
Оптична густина, А												

у перерахунку на SiO_2 0,1 мг/см³. Відповідним розбавленням водою з цього розчину готують робочий стандартний розчин з вмістом силікат-іонів у перерахунку на SiO_2 0,01 мг/см³. Робочий розчин треба зберігати у поліетиленовому посуді, бо у скляному посуді можливий перехід силікатів із скла в розчин.

Розрахунки вмісту силікатів у досліджуваному фармацевтичному препараті у перерахунку на SiO_2 :

$$w(\text{SiO}_2) = \frac{m_1 \cdot V \cdot 100}{m \cdot V_1 \cdot 10^6} \% ,$$

де m – маса наважки досліджуваного фармацевтичного препарату, г;

m_1 – маса силікатів у перерахунку на SiO_2 в пробі, знайдена за калібрувальним графіком, мкг;

V – загальний об'єм розчину, отриманий після розчинення плаву наважки глини, см³;

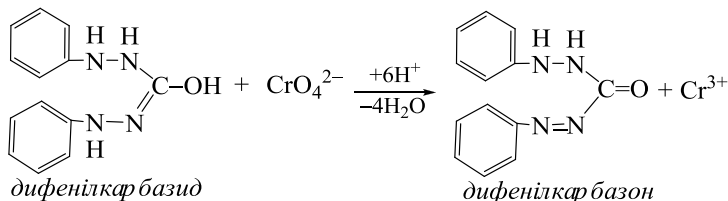
V_1 – аліквотний об'єм розчину плаву, взятий для проведення кольорової реакції, см³;

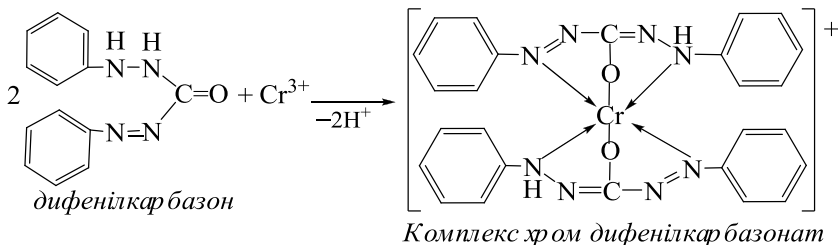
10^6 – переведення маси наважки з грамів у мікрограми.

Лабораторна робота 40

Кількісне визначення хроматів і дихроматів у розчинах фотометричним методом

Хромат-іони і дихромат-іони у слабко-кислому середовищі взаємодіють з дифенілкарбазидом, відновлюючись при цьому до Cr^{3+} , а дифенілкарбазид окиснюється до дифенілкарбазону. Дифенілкарбазон з йонами Cr^{3+} утворює забарвлений у червоно-фіолетовий колір комплекс хром дифенілкарбазонату:





Отриманий червоно-фіолетовий розчин колориметрують у кюветах з $\ell=10$ мм із зеленим світлофільтром ($\lambda=536$ нм).

Визначенню хроматів і дихроматів за цим методом завжають присутні у досліджуваному розчині йони, які з дифенілкарбазоном утворюють забарвлені комплекси, зокрема Fe^{3+} -іони та MoO_4^{2-} -іони.

Хід визначення

До 5 см^3 досліджуваного розчину додають $0,5 \text{ см}^3$ розчину дифенілкарбазиду і через 30 хв. вимірюють оптичну густину розчину, що набуває червоно-фіолетового забарвлення.

У пробі досліджуваного розчину хромат-іонів та дихромат-іонів не повинно бути більше $0,05$ мг. Якщо інтенсивність забарвлення розчину хром дифенілкарбазонату буде дуже великою, то для дослідження треба розбавити розчин, враховуючи при розрахунках ступінь його розбавлення.

Для приготування розчину дифенілкарбазиду $0,5$ г речовини розчиняють у 10 см^3 льодяної оцтової кислоти і 100 см^3 етанолу ($w=96\%$). Розчин зберігають у закритій склянці з темного скла.

Вміст у досліджуваному розчині хроматів і дихроматів визначають за калібрувальним графіком.

Побудова калібрувального графіка

Готують стандартний розчин калію дихромату. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ масою $0,1471$ г розчиняють у воді у мірній колбі на 100 см^3 . У отриманому розчині міститься у перерахунку на CrO_3 1 мг/см^3 . Розбавленням у 100 разів стандартного розчину готують робочий стандартний розчин, що відповідає вмісту хроматів чи дихроматів у перерахунку на CrO_3 $0,01 \text{ мг/см}^3$.

**Таблиця для побудови калібрувального графіка
для визначення хроматів і дихроматів**

Реактиви	Номер стандарту										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Стандартний робочий розчин $K_2Cr_2O_7$, см ³	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	1,0
Дистильована вода, см ³	5	4,95	4,9	4,8	4,7	4,6	4,5	4,4	4,3	4,2	4,0
Розчин дифенілкарбазиду	У всі пробірки по 0,5 см ³										
Вміст хроматів чи дихроматів у перерахунку на CrO_3 , мкг	0	0,5	1	2	3	4	5	6	7	8	10
Оптична густина, А											

Калібрувальний графік будують, відкладаючи на осі ординат оптичну густина отриманих розчинів проб, а на осі абсцис – вміст у мкг хромат-іонів чи дихромат-іонів у перерахунку на CrO_3 .

**Розрахунки вмісту хроматів та дихроматів
у досліджуваному розчині у перерахунку на CrO_3 :**

$$m(CrO_3) = \frac{m_1 \cdot 1000}{10^3 \cdot V} \text{ мГ/дм}^3,$$

де m_1 – маса хроматів і дихроматів у перерахунку на CrO_3 у пробі розчину, знайдена за калібрувальним графіком, мкг;

V – об'єм проби досліджуваного розчину, взятий для проведення кольорової реакції, см³;

10^3 – перерахунок з мікрограмів у міліграми.

Лабораторна робота 41

**Кількісне визначення Мангану
у піролюзиті фотометричним методом**

Піролюзит – мінерал, основною складовою якого є MnO_2 . У вигляді кристалів зустрічається в природі рідко, частіше утворює землісті порошковаті маси у суміші з гідроксидами та оксидами Мангану та частково Феруму, а також з SiO_2 , сполуками Барію і ін.

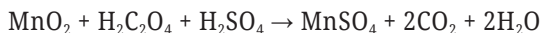
Має сіре або чорне забарвлення. Піролюзит відкладається в прибережних частинах морських чи озерних басейнів в умовах доступу кисню. У піролюзиті міститься 55-63% Mn.

В Україні значні поклади цього мінералу знаходяться в районі міста Нікополя.

Метод фотометричного визначення Мангану базується на розчиненні оксидів Мангану у суміші сульфатної та щавлевої кислот і окисненні утворюваної солі Мангану(II) до манганатної(VII) кислоти. Вміст MnO_4^- у розчині визначають колориметруванням фіолетово-червоного розчину манганатної(VII) кислоти.

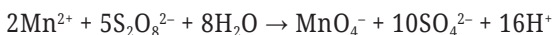
Сполуки Феруму, що містяться у мінералі піролюзиті, не заважають такому визначенню Мангану.

У суміші концентрованої сульфатної кислоти та щавлевої кислоти при нагріванні відбувається розчинення MnO_2 , $MnO(OH)_2$, інших оксидів Мангану та відновлення Мангану(IV) до Mn^{2+} за рахунок щавлевої кислоти:



Розчин $MnSO_4$ практично безбарвний.

Окиснити Mn^{2+} до MnO_4^{2-} можна сильними окисниками (наприклад, амоній персульфатом або PbO_2) у присутності каталізатора $AgNO_3$:



Ця реакція відбувається у сильно-кислому середовищі при pH=2.

Концентрація йонів Mn^{2+} у досліджуваному розчині повинна бути мінімальною, а окисника (амонію персульфату) – достатньою для окиснення і йонів Mn^{2+} , і щавлевої кислоти, що була в реакційній суміші. Щавлева кислота, що залишиться в розчині, буде заважати окисненню йонів Mn^{2+} до MnO_4^- .

Хід визначення

Досліджуваний мінерал ретельно подрібнюють у ступці. Беруть наважку близько 0,3 г, зважену з точністю до 0,0002 г, переносять у порцелянову чашку, додають 3-4 см³ суміші сульфатної і щавлевої кислот при нагріванні і розчин упарюють досуха на піщаній бані.

Суміш сульфатної кислоти ($\rho=1,84$ г/см³) і свіжоприготовленого розчину щавлевої кислоти ($w=8\%$) у співвідношенні 1:1 готують безпосередньо перед застосуванням.

Після охолодження сухий залишок у чашці розчиняють у 20 см³ розчину сульфатної кислоти (1:20) і розчин переливають у широку пробірку. Після відстоювання каламуті відбирають 5 см³ прозорого розчину у пробірку, додають 0,1 см³ розчину AgNO₃ ($w=1\%$) та близько 0,05 г амоній персульфату (NH₄)₂S₂O₈. Розчин збовтують і опускають пробірку на 5 хв. у водяну баню, попередньо нагріту до 80°C. Розвивається фіолетово-червоне забарвлення. Після охолодження забарвлений розчин колориметрують у кюветі з $\ell=10$ мм із світлофільтром з $\lambda=536$ нм.

Для кількісного фотометричного визначення Мангану у піролюзиті будують калібрувальний графік.

Побудова калібрувального графіка для визначення Мангану

Готують стандартний розчин солі Мангану(II). Для цього MnSO₄·7H₂O масою 0,1251 г розчиняють у мірній колбі на 250 см³ у розчині H₂SO₄ (1:20). Відбирають 10 см³ у мірну колбу ємністю 100 см³ і доводять об'єм розчину цією ж кислотою до риски.

В отриманому розчині міститься Mn²⁺ 0,01 мг/см³.

Таблиця для побудови калібрувального графіка для визначення йонів Mn²⁺

Реактиви	Номер стандарту									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Стандартний розчин, що містить Mn ²⁺ 0,01 мг/см ³ , см ³	0	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	1,0	1,5	2,0	3,0
Розчин H ₂ SO ₄ (1:20), см ³	5	4,9	4,8	4,7	4,5	4,3	4,0	3,5	3,0	2,0
Розчин AgNO ₃ ($w=1\%$)	У всі пробірки по 0,1 см ³									
Амоній персульфат	У всі пробірки по 0,05 г									
Вміст Mn ²⁺ у пробі, мкг	0	1	2	3	5	7	10	15	20	30
Оптична густина, А										

Калібрувальний графік будують у координатах: оптична густина розчину проби – вміст у пробі йонів Mn²⁺ у мкг.

Розрахунки вмісту Мангану у досліджуваному піролюзиті:

$$m(\text{Mn}) = \frac{m_1 \cdot V}{10^6 \cdot V_1} \text{ г},$$

де $m(\text{Mn})$ – маса Мангану у взятій наважці піролюзиту, знайдена за результатами дослідження, г;

m_1 – маса йонів Mn^{2+} у пробі сульфатнокислотного розчину, знайдена за калібрувальним графіком, мкг;

V – загальний об'єм розчину після розчинення сухого залишку у розчині сульфатної кислоти (1:20), см^3 ;

V_1 – аліквотний об'єм від об'єму розчину V , взятий для окиснення Mn_2+ у MnO_4^- , см^3 ;

10^6 – переведення мікрограмів у грами.

$$w(\text{Mn}) = \frac{m(\text{Mn}) \cdot 100}{m(\text{наважки})} \%,$$

де $m(\text{Mn})$ – маса Мангану у взятій для аналізу наважці піролюзиту, знайдена за результатами дослідження, г;

$m(\text{наважки})$ – маса наважки піролюзиту, взята для дослідження, г.

Лабораторна робота 42

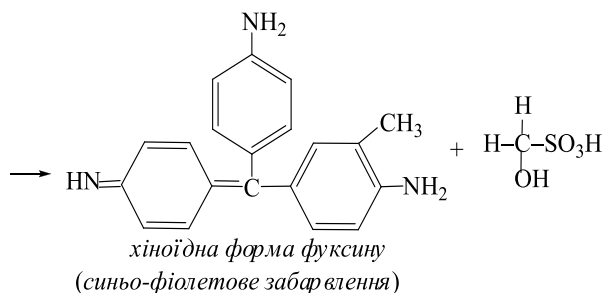
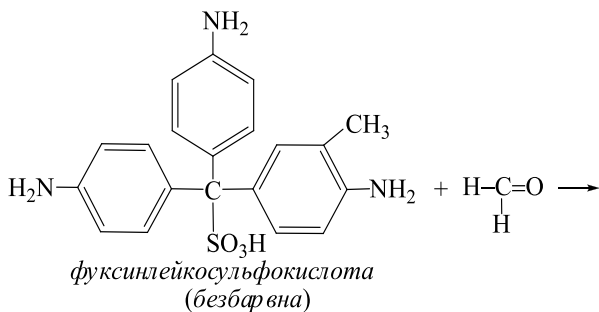
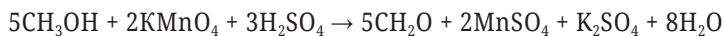
Фотометричне визначення вмісту метанолу у водних розчинах

Метанол – безбарвна рідина зі слабким запахом спирту. Змішується у будь-яких співвідношеннях з водою і більшістю органічних розчинників. Застосовують метанол в основному для виробництва формальдегіду, естерів та як гарний розчинник. Метанол дуже отруйний, діє на нервову та судинну системи. При попаданні в організм людини об'ємом 5-10 см^3 призводить до тяжкого отруєння, а 30 см^3 і більше – до смертельних наслідків. Гранично допустима концентрація метанолу в повітрі становить 0,5 $\text{мг}/\text{м}^3$.

Метод базується на окисненні метанолу до формальдегіду, який у кислому середовищі утворює з фуксинсульфокислотою або хромотроповою кислотою сполуку, що забарвлює розчин у синьо-фіоле-

товий колір. Забарвлений розчин колориметрують.

Органічні сполуки, при окисненні яких утворюється формальдегід, заважають такому визначенню.



Хід визначення метанолу з фуксинсульфою

Досліджуваний розчин об'ємом 5 см³ вносять у пробірку, додають 1 см³ розчину H₂SO₄ (1:3) та 0,5 см³ розчину KMnO₄ (w=2%). Розчин збовтують і залишають на 5хв. Одночасно готують холостий дослід. У пробірку вносять 5 см³ дистильованої води та розчин сульфатної кислоти і калій перманганату, як і в дослідну пробу. У пробірку з холостою пробою додають краплинами при струшуванні розчин Na₂SO₃ (w=10%) до знебарвлення розчину KMnO₄. Такий же об'єм розчину Na₂SO₃ (w=10%) вносять у пробірку з досліджуваним розчином. Після цього в обидві пробірки вносять по 1 см³ розчину фуксинсульфою. Розчин ретельно збовтують. Розвивається синьо-фіолетове забарвлення у розчині, що містив формальдегід.

Отриманий забарвлений розчин колориметрують у кюветі з $l=10$ мм з світлофільтром з $\lambda=560$ нм.

Розчин фуксинсульфофокислоти готують наступним способом.

Розтертий у порошок кристалічний основний фуксин масою 2 г розчиняють у 120 см³ гарячої дистильованої води. Після охолодження розчин фільтрують, потім додають 20 см³ свіжоприготовленого розчину Na₂SO₃ (w=33%) та 2 см³ хлоридної кислоти ($\rho=1,19$ г/см³). Розчин переносять у конічну колбу, закривають колбу ватою і залишають у темному місці до наступного дня. Розчин повинен знебарвитися або мати слабкий рожево-жовтий відтінок. Для перевірки придатності реактиву у пробірку вносять 0,2 см³ стандартного розчину, що містить 0,01 мг/см³ формальдегіду, додають воду до 5 см³ та вносять 1 см³ отриманого розчину фуксинсульфофокислоти. Через 40 хв. додають 1 см³ розчину H₂SO₄ (1:3). Поява синьо-фіолетового забарвлення свідчить про придатність розчину фуксинсульфофокислоти.

Для кількісного визначення метанолу будують калібрувальний графік.

Побудова калібрувального графіка для визначення метанолу

Готують стандартний розчин метанолу. У мірну колбу на 100 см³ вносять 10 см³ дистильованої води і зважують. Потім у колбу вносять 0,5 см³ свіжоперегнаного метанолу, знову колбу зважують і вміст колби доводять до риски дистильованою водою. Розраховують вміст метанолу у мг в 1 см³ отриманого розчину. Відповідним розбавленням цього розчину безпосередньо перед використанням готують розчини, що містять метанолу 0,2 мг/см³ та 0,01 мг/см³.

Таблиця для визначення вмісту метанолу в досліджуваній пробі

Реактиви	Номер стандарту										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Стандартний розчин, що містить метанолу 0,2 мг/см ³ , см ³	0	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5	1,0
Дистильована вода, см ³	5	4,9	4,85	4,8	4,75	4,7	4,65	4,6	4,55	4,5	4,0
Розчин H ₂ SO ₄ (1:3)	У всі пробірки по 1 см ³										

Продовження таблиці

Розчин KMnO_4 ($w=2\%$)	У всі пробірки по $0,5 \text{ см}^3$										
Розчин Na_2SO_3 ($w=10\%$)	У всі пробірки до знебарвлення розчину										
Розчин фуксинсуль-фокислоти	У всі пробірки по 1 см^3										
Вміст метанолу в пробі, мкг	0	20	30	40	50	60	70	80	90	100	200
Оптична густина, А											

За калібрувальним графіком знаходять вміст метанолу в пробі досліджуваного розчину.

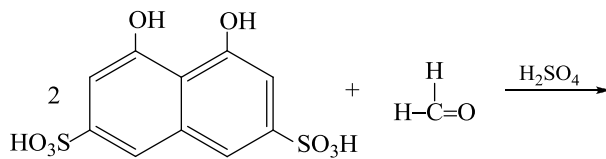
Хід визначення метанолу в досліджуваному розчині з хромотроповою кислотою

Досліджуваний на вміст метанолу розчин об'ємом 2 см^3 вносять у пробірку, додають $0,5 \text{ см}^3$ розчину H_2SO_4 (1:4), $0,5 \text{ см}^3$ розчину KMnO_4 ($w=2\%$), збовтують і залишають на 5хв. Потім у холосту пробу, що містить 2 см^3 дистильованої води, $0,5 \text{ см}^3$ розчину H_2SO_4 (1:4), $0,5 \text{ см}^3$ розчину KMnO_4 ($w=2\%$), вносять краплинами при збовтуванні розчин Na_2SO_3 ($w=10\%$) до знебарвлення розчину KMnO_4 і такий же об'єм розчину Na_2SO_3 вносять у пробірку з досліджуваним розчином. Після знебарвлення розчину вносять 4 см^3 розчину хромотропової кислоти і розчини досліджуваної проби та холостої проби, нагрівають пробірку протягом 15 хв. на киплячій водяній бані. З'являється синьо-фіолетове забарвлення досліджуваного розчину, що містить метанол. Після охолодження вимірюють оптичну густина забарвленого розчину на фотоелектроколориметрі у кюветі з $l=10 \text{ мм}$ із світлофільтром з $\lambda=560 \text{ нм}$ проти холостої проби.

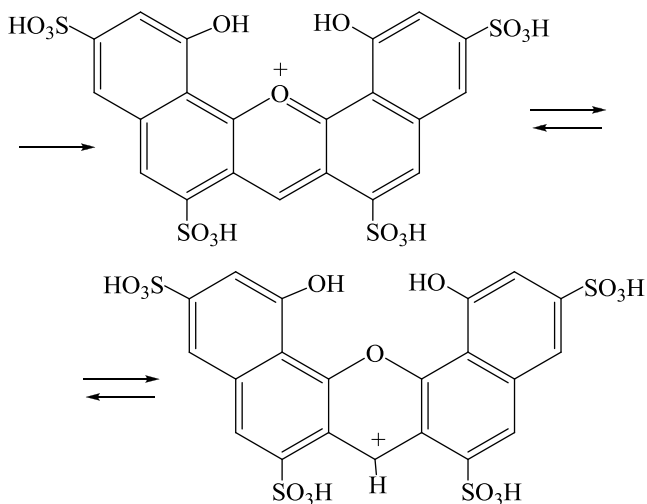
Розчин хромотропової кислоти готується наступним способом.

Хромотропову кислоту чи її динатрієву сіль $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8\text{Na}_2$ масою 250 мг розчиняють у 5 см^3 дистильованої води і додають 125 см^3 H_2SO_4 ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$). Розчин зберігається 2-3 дні.

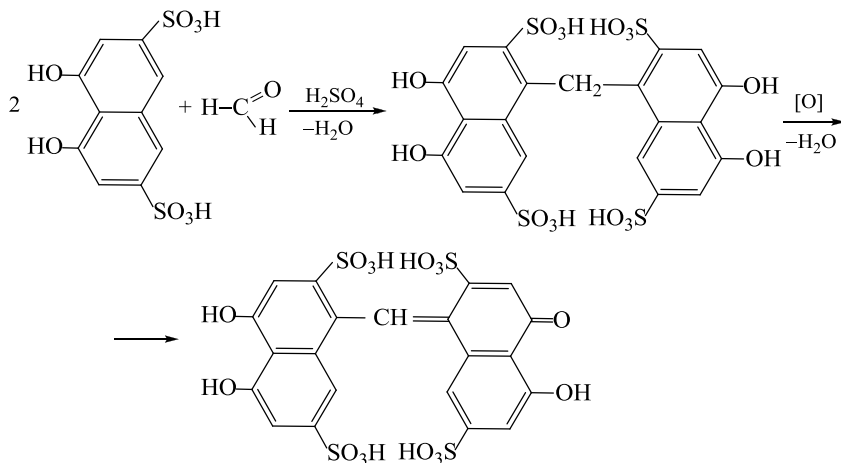
Формальдегід з хромотроповою кислотою у присутності сульфатної кислоти при нагріванні дає синьо-фіолетове забарвлення. При цьому утворюються два мезомерно стабілізованих катіона, похідні дибензоксантілію:



Хромотропова кислота



Або:



**Таблиця для побудови калібрувального графіка
для визначення метанолу з хромотроповою кислотою**

Реактиви	Номер стандарту							
	0	1	2	3	4	5	6	7
Стандартний розчин, що містить 0,01 мг/см ³ метанолу, см ³	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
Дистильована вода, см ³	2	1,9	1,8	1,6	1,4	1,2	1,0	0,8
Розчин H ₂ SO ₄ (1:4)	У всі пробірки по 0,5 см ³							
Розчин KMnO ₄ (w=2%)	У всі пробірки по 0,5 см ³							
Розчин Na ₂ SO ₃ (w=10%)	До знебарвлення розчину (по контрольній пробі)							
Розчин хромотропової кислоти	У всі пробірки по 4 см ³							
Вміст метанолу в пробі, мкг	0	1	2	4	6	8	10	12
Оптична густина, А								

Розрахунки вмісту метанолу у досліджуваному розчині

$$c(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{m \cdot 100}{10^3 \cdot V} \text{ мг/дм}^3,$$

де m – маса метанолу в пробі, знайдена за калібрувальним графіком, мкг;

V – об'єм проби досліджуваного розчину, взятий для аналізу, см³;
10³ – переведення мікрограмів у міліграми.

Лабораторна робота 43

Визначення нітратів у різних об'єктах колориметричним методом

1. Визначення нітратів у воді за реакцією з натрій саліцилатом колориметричним методом

У середовищі сульфатної кислоти нітрат-іони утворюють з натрій саліцилатом суміш 3-нітросаліцилової та 5-нітросаліцилової кислот, солі яких у лужному середовищі мають жовте забарвлення.

Чутливість фотометричного визначення за цією реакцією становить 0,1 мг NO_3^- в 1 дм^3 води. Визначенню нітратів заважають забарвленні органічні сполуки, які відділяють обробкою води суспензією алюміній гідроксиду.

Визначенню заважають хлориди в кількості понад 200 мг/ дм^3 , йони Феруму при концентрації понад 5 мг/ дм^3 . Від катіонів, які заважають визначенню, можна звільнитися пропусканням проби води через катіоніт.

Хід визначення

До 10 см^3 або іншого об'єму води, яка містить не більше 0,2 мг NO_3^- , додають 1 см^3 свіжовиготовленого 0,5 %-го розчину натрій саліцилату і випарюють досуха у фарфоровій чашці на водяній бані. Після охолодження до сухого залишку додають 1 см^3 концентрованої сульфатної кислоти і залишають стояти 10 хвилин. Потім вміст чашки розбавляють дистильованою водою, кількісно переносять у мірну колбу на 50 см^3 , додають 7 см^3 розчину натрій гідроксиду ($c(\text{NaOH})=10$ моль/ дм^3), доводять дистильованою водою до риски колби і перемішують. Після охолодження знову доводять об'єм розчину до риски, перемішують і вимірюють його оптичну густину при $\lambda=410$ нм проти холостої проби. Холоста проба обробляється так, як і дослідна, але замість досліджуваної води містить дистильовану воду.

За калібрувальним графіком знаходять вміст нітрат-іонів в досліджуваній воді.

Для побудови калібрувального графіка готують стандартні розчини, які містять 0; 0,005; 0,01; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20 мг NO_3^- . Для цього відбирають 0;0,5;1,0;...20 см^3 стандартного розчину калій нітрату з концентрацією 0,01 мг/ см^3 NO_3^- і доводять дистильованою водою або випарюють приблизно до 10 см^3 . Потім проводять операції, як зазначено вище. Будують калібрувальний графік в координатах: оптична густина A – вміст NO_3^- , мг.

Концентрацію нітрат-іонів у досліджуваній воді визначають за формулою:

$$c(\frac{1}{2}\text{NO}_3^-) = \frac{a \cdot 1000}{V \cdot M(\frac{1}{2}\text{NO}_3^-)} \text{ моль/дм}^3,$$

де a – маса нітрат-іонів, знайдена за калібрувальним графіком, мг;
 V – об'єм проби води взятий для аналізу, см^3 ;

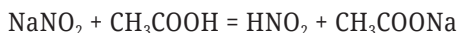
$M(\frac{1}{2} \text{NO}_3^-)$ – молярна маса еквівалента NO_3^- , моль/дм³.

2. Визначення нітратів у біологічних об'єктах

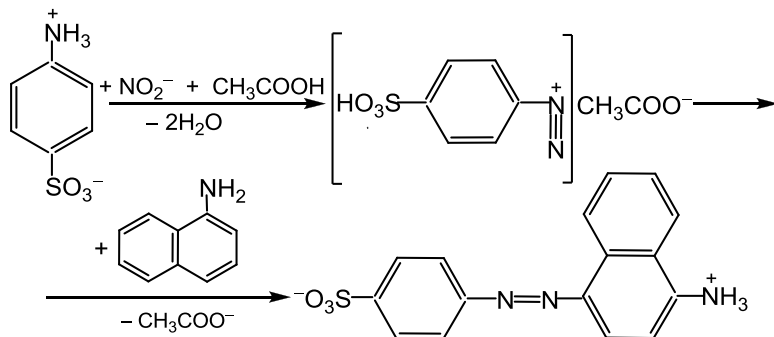
Нітрати екстрагують з біологічних об'єктів розчином оцтової кислоти ($w=1\%$). В отриманому розчині нітрати(V) відновлюються металічним цинком при $\text{pH}=5,6$ до нітратів(III), які потім визначають колориметричним методом з реактивом Грісса.

Визначення за цим методом базується на утворенні азобарвника в реакції азосполучення *p*-сульфофенілдіазоній ацетату з α -нафтіламіном.

Спочатку діазотують сульфанілову кислоту у середовищі ацетатної кислоти нітратною(III) кислотою в момент її утворення при взаємодії нітрату(III) з кислотою:



При цьому утворюється діазосполука *p*-сульфофенілдіазоній ацетат, який вступає в реакцію азосполучення з α -нафтіламіном:



Хід визначення

Зважують таку масу свіжого досліджуваного матеріалу, щоб у наважці містилося від 10 до 100 мкг нітратного Нітрогену (близько 1 г сирого рослинного матеріалу), поміщають у фарфорову ступку і розтирають з розчином оцтової кислоти ($w=1\%$). Розтерту масу переносять у мірну колбу на 25 см³, за допомогою цього ж розчину оцтової кислоти доводять об'єм колби до риски. Ретельно перемішують вміст колби, потім фільтрують. З отриманого розчину

відбирають 4 см³, переносять у широку пробірку, додають 4 см³ розчину натрій ацетату ($c(\text{CH}_3\text{COONa})=0,8$ моль/дм³) і перемішують. У цю пробірку вносять 10 мг цинкового пилу і пробірку періодично струшують протягом 10 хвилин зі швидкістю 1-2 струшування за 1 хвилину. Після цього вміст пробірки фільтрують в іншу пробірку або колбочку. Піпеткою відбирають 4 см³ отриманого фільтрату, переносять у суху пробірку, додають 1 см³ реактиву Грісса, перемішують і через 10 хвилин колориметрують у кюветі з $\ell=10$ мм при $\lambda=540$ нм з холостою пробою води.

Приготування реактиву Грісса

Зважують 0,10 г α -нафтіламіну, переносять у стакан на 100 см³, додають 50 см³ дистильованої води, нагрівають до кипіння і кип'ять 1-2 хвилини. Фіолетові жирні краплі, що не розчинилися, видаляють за допомогою смужок фільтрувального паперу. До прозорого розчину додають 0,25 г сульфанілової кислоти і розмішують скляною паличкою до повного розчинення. Отриманий розчин переносять у мірну колбу на 100 см³, додають 50 см³ льодяної оцтової кислоти, охолоджують, доводять дистильованою водою об'єм до 100 см³ і ретельно перемішують. Зберігають у посудині з темного скла. Якщо при зберіганні з'являється рожеве забарвлення, додають цинкового пилу, струшують і фільтрують.

Побудова калібрувального графіка

У пробірки послідовно вносять 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,4; 3,2; 4,0 см³ стандартного розчину KNO_3 , що містить 2,5 мкг нітратного Нітрогену в 1 см³, додають розчин оцтової кислоти ($w=1\%$) до 4,0 см³ і по 4 см³ розчину натрій ацетату ($c(\text{CH}_3\text{COONa})=0,8$ моль/дм³), перемішують. Потім вносять у кожну пробірку по 10 мг цинкового пилу, періодично струшують протягом 10 хвилин. Після цього розчин фільтрують у сухі пробірки через сухі фільтри. З фільтратів відбирають по 4,0 см³ у сухі пробірки, додають по 1 см³ реактиву Грісса, перемішують і через 10 хвилин визначають оптичні густини розчинів у кюветі з $\ell=10$ мм при $\lambda=540$ нм з холостою пробою води.

Будують калібрувальний графік в координатах: оптична густина A – концентрація нітратного Нітрогену, мкг/см³.

За калібрувальним графіком знаходять концентрацію нітратного Нітрогену і його вміст у досліджуваному об'єкті:

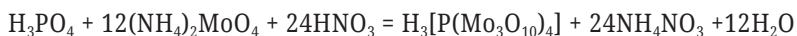
$$X = \frac{V \cdot c \cdot V_1 \cdot 0,1}{V_2 \cdot V_3 \cdot n},$$

де X – вміст нітратного Нітрогену в 100 г досліджуваного об'єкта, мг;
 V – загальний об'єм екстракту із досліджуваного об'єкта, см³;
 c – концентрація нітратного Нітрогену, знайдена за калібрувальним графіком, мкг/см³;
 V₁ – об'єм розчину, який колориметрують (5 см³);
 V₂ – частина відновленого розчину, взята для колориметрування;
 V₃ – об'єм екстракту, взятий для відновлення цинком нітратів у нітрити, см³;
 n – наважка досліджуваного матеріалу, г.

Лабораторна робота 44

Фотоколориметричне визначення фосфатів у природних водах

У результаті взаємодії ортофосфатів з амоній молібдатом у кислому середовищі з рН 0,8-0,95 утворюється забарвлена у жовтий колір фосфорномолібденова гетерополікислота $H_3[P(Mo_3O_{10})_4] \cdot nH_2O$



Гетерополікислоти – сполуки, до складу яких входять малий центральний атом найчастіше Фосфору, Силіцію, Арсену і координованих йонів, здатних до полімеризації. Для фотометричного аналізу найбільш часто застосовуються гетерополікислоти, що містять у складі лігандів полі-йони Молібдену.

Гетерополікислоти утворюються тільки в кислому середовищі. При нейтралізації розчину або в лужному середовищі вони розкладаються з утворенням солей двох окремих кислот, наприклад Na_3PO_4 і Na_2MoO_4 . Багато речовин, що утворюють комплекси з Молібденом, також руйнують гетерополікислоти. Так, у присутності йонів щавлевої кислоти, фторид-іонів і деяких інших речовин, що зв'язують Молібден, фосфорномолібденова гетерополікислота частково або повністю руйнується. При дії надлишку фосфатної кислоти утворюються безбарвні комплекси іншого складу. Хлорид-іони при

значній їх концентрації також руйнують гетерополікислоти, тому для підкиснення розчину, як правило, застосовують нітратну або сульфатну кислоти.

На реакціях утворення синіх гетерополікислот базуються фотометричні методи визначення P, Si, As і інших елементів. За даними реакціями визначають центральний йон (P, Si, As), хоча синій колір розчину обумовлений відновленням координованого йона комплексу (Молібдену). Так як утворений комплекс, як правило, не відділяють від надлишку реактиву (амонію молібдату), то необхідно підібрати такий відновник і такі умови реакції, щоб відновлювався тільки зв'язаний в комплекс Молібден і в той же час надлишок молібдату залишався без змін.

Але такі умови досягти тяжко. Сильні відновники реагують не тільки із зв'язаним у гетерополікислоту, але і з вільним Молібденом. Навпаки, слабкі відновники відновлюють повільно, а інколи не повністю навіть зв'язаний у гетерополікислоту Молібден.

Тому необхідно строго дотримуватись тих методик, які розроблені для конкретних об'єктів.

Інтенсивність забарвлення розчину пропорційна концентрації фосфатів.

За цим методом визначають також вміст поліфосфатів після гідролітичного розкладу їх у кислому середовищі. Мінімальна концентрація фосфату, яку можна визначити цим методом, становить 0,02 мг $\text{PO}_4^{3-}/\text{дм}^3$.

Хід визначення

У колбу на 250 см³ відбирають 100 см³ проби води, додають 2 см³ розчину сульфатної кислоти (w=37%), закривають пробкою з повітряним холодильником і кип'ятять 30 хвилин для гідролізу поліфосфату в ортофосфат. Після охолодження вміст колби нейтралізують розчином NaOH (w=10%) за фенолфталеїном, переносять у мірну колбу на 100 см³ і доводять дистильованою водою до мітки. Відбирають піпеткою 25 см³ отриманого розчину в мірну колбу на 50 см³, додають 5 см³ розчину сульфатної кислоти з молярною концентрацією еквівалента 5 моль/дм³, 5 см³ розчину Na₂SO₃ (w=20%) і при енергійному перемішуванні додають краплинами 5 см³ розчину амоній молібдату (w=5%). Об'єм проби доводять дистильованою водою до мітки, перемішують і через 10-15 хвилин вимі-

рюють оптичну густина з червоним світлофільтром ($\lambda=560$ нм) проти холостої проби. Холоста проба містить всі компоненти, крім досліджуваного розчину, замість якого береться 25 см³ дистильованої води.

Вміст фосфатів у досліджуваній воді визначають за калібрувальним графіком.

Для побудови калібрувального графіка у мірні колби на 50 см³ відбирають піпеткою 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 см³ стандартного розчину калій дигідрофосфату (0,01 мг PO₄³⁻/см³) додають 10-15 см³ дистильованої води, по 5 см³ сульфатної кислоти ($c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4)=5,0$ моль/дм³), по 5 см³ розчину Na₂SO₃ (w=20%), краплями по 5 см³ розчину (NH₄)₂MoO₄ (w=5%), доводять об'єм до 50 см³ дистильованою водою, ретельно перемішують і через 10-15 хвилин колориметрують за тих же умов, що і дослідні проби.

При побудові калібрувального графіка беруть до уваги, що в одержаному ряді стандартних розчинів концентрація фосфатів у перерахунку на досліджувану пробу води дорівнює 0,2; 0,4; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 мг PO₄³⁻/дм³.

Концентрацію фосфатів у досліджуваній пробі в мг PO₄³⁻/дм³ визначають за формулою:

$$c_x = c_0 \cdot n,$$

де c_0 – концентрація, знайдена за калібрувальним графіком, мг PO₄³⁻/дм³;

n – ступінь розбавлення води перед аналізом.

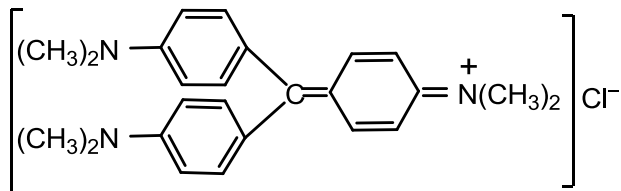
Якщо вода не розбавлялась, $n=1$.

Лабораторна робота 45

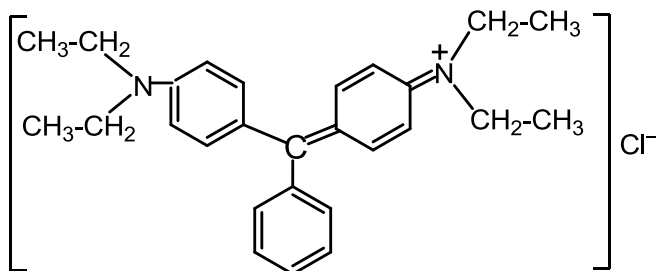
Спектрофотометричне визначення у розчинні суміші барвників кристалічного фіолетового та діамантового зеленого

Метод заснований на тому, що проводять вимірювання оптичної густини розчину суміші двох барвників при довжинах хвиль 550 нм і 630 нм. Оптимальна довжина хвилі поглинання для кристалічного фіолетового становить 550 нм, а для діамантового зеленого – 630 нм.

Знаючи молярні коефіцієнти екстинкції обох барвників при даних довжинах хвиль, можна розрахувати вміст кожного барвника.



кристалічний фіолетовий



діамантовий зелений

Хід визначення

Готують водні розчини барвників з концентраціями $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Для цього зважують 0,0408 г кристалічного фіолетового, розчиняють у воді, переносять у мірну колбу на 100 см³, доводять об'єм розчину до риски водою і добре перемішують. Так же готують і розчин, що містить 0,0420 г діамантового зеленого в 100 см³ розчину. Потім в інші мірні колби на 100 см³ відбирають по 1,0 см³ приготованих розчинів, доводять дистильованою водою до риски і перемішують. Наливають у кювети і вимірюють оптичну густину кожного розчину при λ 550 нм і 630 нм. За отриманими даними розраховують молярні коефіцієнти екстинкції для кожного розчину при двох довжинах хвиль за формулою:

$$\epsilon_{\lambda} = \frac{A_{\lambda}}{c \cdot b},$$

- де ϵ_{λ} – молярний коефіцієнт екстинкції при даній довжині хвилі;
 A_{λ} – оптична густина розчину при даній довжині хвилі;
 c – молярна концентрація розчину, моль/дм³;
 b – товщина поглинаючого випромінювання шару розчину, см.

Після цього беруть розчин суміші барвників і вимірюють оптичну густину його при довжині хвиль 550 нм і 630 нм. За отриманими даними розраховують вміст кожного барвника, розв'язуючи рівняння з двома невідомими:

$$A_{\lambda_1} = (\varepsilon'_{\lambda_1} + \varepsilon''_{\lambda_1} \cdot c_1) \cdot b$$

$$A_{\lambda_2} = (\varepsilon'_{\lambda_2} + \varepsilon''_{\lambda_2} \cdot c_2) \cdot b,$$

де A_{λ_1} і A_{λ_2} – оптичні густини розчину суміші барвників при 550 і 630 нм;

ε'_{λ_1} і ε'_{λ_2} – молярні коефіцієнти екстинції першого барвника при 550 і 630 нм;

$\varepsilon''_{\lambda_1}$ і $\varepsilon''_{\lambda_2}$ – молярні коефіцієнти екстинції другого барвника при 550 і 630 нм;

c_1 і c_2 – відповідно концентрації розчинів першого і другого барвників, моль/дм³;

b – товщина поглинаючого випромінювання шару розчинів, см.

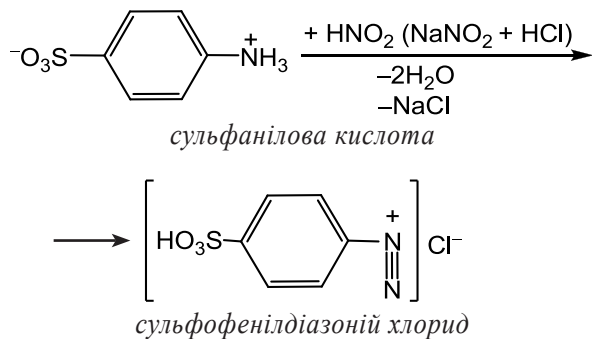
Лабораторна робота 46

Фотометричне визначення в розчині 8-оксихіноліну

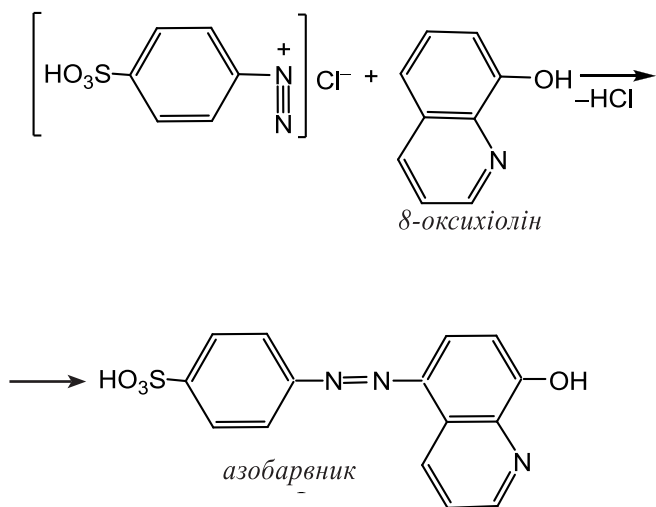
8-оксихінолін утворює комплекси з багатьма йонами металів, деякі з них мають забарвлення. Значна кількість 8-оксихінолінатів розчиняється в органічних розчинниках. На властивостях 8-оксихіноліну утворювати забарвлені комплекси засновані фотометричні визначення йонів Феруму, Ванадію, Алюмінію та інших. Якщо утворюються безбарвні оксихінолірати, наприклад, Цинку, Кадмію, Магнію, Кальцію і ін., визначення цих елементів проводять за кількістю зв'язаного з ними оксихіноліну. При цьому буває необхідно визначати малі кількості оксихіноліну в розчинах.

Фотометричний метод визначення 8-оксихіноліну заснований на взаємодії його з діазосполуками з утворенням інтенсивно забарвлених 5-арилазобарвників. Так, при взаємодії 8-оксихіноліну з *n*-сульфо-фенілдіазоній хлоридом утворюється азобарвник 8-оксихінолін-азо-*n*-сульфонова кислота, яка має червоно-коричневе забарвлення.

Спочатку проводять діазотування сульфанілової кислоти:



А далі *n*-сульфофенілдіазоній хлорид вступає в реакцію азосполучення з 8-оксихіоліном:



Утворений азобарвник стійкий протягом 2-3 годин, якщо на розчин не падає інтенсивне світло. Вибір сульфаноїлової кислоти для отримання діазоскладової реакції азосполучення засновується на тому, що *n*-сульфофенілдіазоній стійкий у розчині. Але замість сульфаноїлової кислоти можна взяти нафтіонову кислоту.

Оптичну густину розчину азобарвника вимірюють при 450-470 нм.

Чутливість методу – 0,1 мкг оксихіноліну в 25 см³ кінцевого об'єму при товщині шару розчину, який фотометрується, 50 мм.

Визначенню оксихіноліну заважають за цим методом окисники, які окиснюють 8-оксихінолін, а також відновники, які взаємодіють з нітритом, що є діазотуючим агентом. Крім того, визначенню заважають речовини, що мають власне забарвлення.

Хід визначення

Досліджуваний розчин, що містить від 1 до 10 мкг 8-оксихіноліну в 10 см³, вносять у мірну колбу на 25 см³, додають 5 см³ розчину сульфанілової кислоти, 5 см³ розчину NaNO₂, потім 5 см³ розчину амоніаку і, якщо треба, доводять об'єм розчину у колбі до риски.

Через 10 хвилин вимірюють оптичну густину розчину утвореного азобарвника у кюветах з $l=50$ мм при $\lambda=460$ нм.

Для кількісного визначення вмісту 8-оксихіноліну в досліджуваному розчині будують калібрувальний графік. Для цього у мірні колби на 25 см³ вносять 1,0; 1,2; 1,4; 1,7; 2,0; 2,4; 2,9; 3,5; 4,2; 5,0; 10,0 см³ стандартного розчину 8-оксихіноліну, що містить в 1 см³ 1 мкг речовини, а далі додають реагенти як і в пробі з досліджуваним розчином 8-оксихіноліну.

На основі отриманих значень оптичної густини розчинів будують калібрувальний графік у координатах: А – вміст 8-оксихіноліну в пробі.

Приготування реактивів

Для приготування стандартного розчину 8-оксихіноліну беруть 1 г чистого препарату (очистку оксихіноліну проводять перегонкою з водяною парою), переносять у колбу на 500 см³, розчиняють в 2-3 см³ льодяної оцтової кислоти і доводять об'єм колби водою до 500 см³. Шляхом розведення отриманого розчину готують розчин, що містить 1 мкг 8-оксихіноліну в 1 см³.

Розчин сульфанілової кислоти готують розчиненням 0,1 г речовини в 50 см³ етанолу, потім додають 10 см³ розчину хлоридної кислоти ($\rho=1,19$ г/см³) і розбавляють водою до 100 см³.

Розчин NaNO₂ готують розчиненням 0,3 г речовини в 100 см³ води. Застосовують розчин амоніаку, у якому масова частка NH₃ становить 25 %.

Лабораторна робота 47

Фотоколориметричне визначення загального вмісту Йоду в біологічному матеріалі

При визначенні загального вмісту Йоду в біологічному матеріалі, включаючи і органічні форми його, необхідно попередньо спалити досліджуваний матеріал.

Для мінералізації наважку 3-5 г добре висушеного і розтертого у ступці рослинного матеріалу змішують із сухими калій карбонатом і кальцій карбонатом у співвідношенні 1:1:1, вміщують у тигель, змочують водою і висушують у сушильній шафі. Потім вміщують у муфельну піч і мінералізують при 500°C. Отриманий залишок розчиняють у розведений (1:5) нітратній кислоті, додаючи до цього розчину кислоти по 20 см³ на кожний грам наважки. Розчин переносять в колбу на 250 см³, змиваючи дистильованою водою.

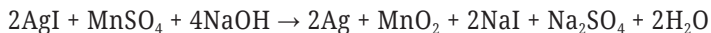
Далі до отриманого розчину додають 3 см³ розчину аргентум(I) нітрату ($c(\frac{1}{4} \text{AgNO}_3)=0,1$ моль/дм³), одну краплю хлоридної кислоти (1:1), ставлять колбу на плитку, нагрівають до кипіння і кип'ятять протягом 1 хв.

Йодид-іони осаджуються йонами Ag⁺ разом з хлорид-іонами, які завжди є в достатній кількості в рослинному матеріалі. Розчинність аргентум(I) хлориду набагато вища, ніж аргентум(I) йодиду, тому всі I⁻ іони осаджуються разом з AgCl.

Вміст колби охолоджують, переносять у центрифужні пробірки і центрифугують при 3000 об/хв. протягом 3-5 хв. Осади переносять кількісно в одну пробірку і промивають весь осад 2 рази розчином алюмокалієвого галуну ($w=0,5\%$) і один раз водою по 5 см³.

До промитого осаду додають 0,5 см³ розчину MnSO₄ ($w=10\%$), перемішують скляною паличкою, вносять 4 см³ розчину натрій гідроксиду ($c(\frac{1}{4} \text{NaOH})=0,2$ моль/дм³), знову перемішують, поміщають пробірку в гарячу воду і нагрівають 2 хв.

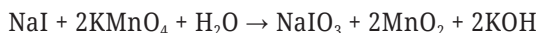
При цьому аргентум-іони відновлюються Mn²⁺-іонами в лужному середовищі до металічного срібла, яке випадає в осад, а Іод у вигляді йодид-іонів переходять у розчин. Реакція відбувається за рівнянням:



Осад Ag та MnO_2 добре осідає, коли є невеликий надлишок йонів Mn^{2+} .

Осад відділяють центрифугуванням. Розчин, що містить I-іони, зливають у чисту центрифужну пробірку, а осад промивають один раз 3 cm^3 гарячої води, центрифугують і цей центрифугат приєднують до попереднього центрифугату.

Для окиснення йодид-іонів у йодат-іони до отриманого центрифугату додають 1 cm^3 розчину KMnO_4 з $c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)=0,1$ моль/ дм^3 та 1 cm^3 розчину NaOH з $c(\frac{1}{1}\text{NaOH}) = 0,2$ моль/ дм^3 , перемішують і ставлять пробірку в киплячу воду на 5 хв. Відбувається реакція:



Вміст пробірки повинен мати рожево-фіолетове забарвлення, що свідчить про надлишок KMnO_4 . Якщо таке забарвлення не спостерігається, додають ще декілька крапель розчину KMnO_4 . Після цього до ще гарячого розчину додають 1-2 краплі розчину MnSO_4 ($w=10\%$), перемішують, поки осяде весь MnO_2 і розчин стане прозорим та безбарвним.

Надлишок KMnO_4 взаємодіє з MnSO_4 :



Осад MnO_2 відділяють від розчину центрифугуванням. Розчин зливають у фарфорову чашку. Осад промивають 3 cm^3 дистильованої води, центрифугують і центрифугат зливають у ту ж фарфорову чашку, яку потім поміщають на водяну баню і випаровують розчин досуха. До сухого залишку додають 1 cm^3 дистильованої води, перемішують і фільтрують у мірний циліндр на 10 cm^3 для видалення невеликої кількості MnO_2 , що утворився під час випаровування. Чашку і фільтр промивають три рази водою порціями по 1 cm^3 . Об'єм фільтрату в мірному циліндрі доводять водою до 4 cm^3 . До отриманого розчину вносять 0,5 cm^3 фосфатної кислоти ($c(\text{H}_3\text{PO}_4)=4$ моль/ дм^3), 0,2 cm^3 розчину KI ($w=20\%$) та 0,3 cm^3 розчину крохмалю ($w=0,5\%$) і перемішують. Отриманий розчин синього кольору фотометрують при $\lambda=580$ нм у кюветі з $l=10$ мм проти контролю на реактиви, у якому досліджуваний розчин замінений відповідним об'ємом дистильованої води. За результатами вимірювань

оптичної густини досліджуваних розчинів знаходять вміст Іоду в матеріалі, взятому для аналізу, за формулою:

$$m(I) = \frac{c \cdot V \cdot 100}{a} \text{ мкг/100 г сухої речовини,}$$

де c – вміст Іоду у розчині, який фотометрують, мкг/см³;

V – об'єм розчину, який фотометрують, – 5 см³;

a – наважка сухої речовини, взятої для аналізу, г.

Побудова калібрувального графіка

У пробірку вносять послідовно 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,2, 1,6, 2,0 см³ стандартного розчину КІО₃, що містить 2,5 мкг йоду в 1 см³ розчину і доводять дистильованою водою до 4 см³. Потім додають по 0,5 см³ розчину Н₃Р₄ з $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 4$ моль/дм³, 0,2 см³ розчину КІ ($w = 20\%$) та по 0,3 см³ розчину крохмалю ($w = 0,5\%$), перемішують і вимірюють оптичну густину розчинів при $\lambda = 580$ нм у кюветі з $\ell = 10$ мм. Контролем на реактиви є розчин, у якому замість розчину КІО₃ взято 4 см³ дистильованої води та є всі інші реактиви.

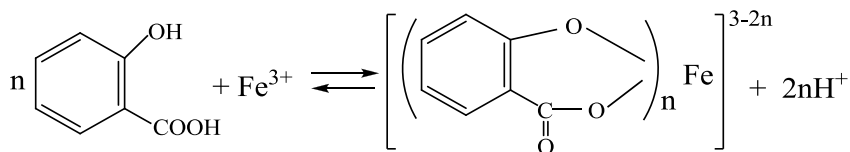
Калібрувальний графік будують у координатах: оптична густина A – концентрація I , мкг/см³.

Лабораторна робота 48

Кількісне визначення домішок сполук Феруму в технічних препаратах фосфатів фотоколориметричним методом

Одним з методів фотоколориметричного визначення Феруму є реакція з утворенням забарвлених комплексів з саліциловою чи сульфосаліциловою кислотами.

Саліцилова кислота утворює з Fe³⁺-іонами дуже стійкі внутрішньокомплексні сполуки:

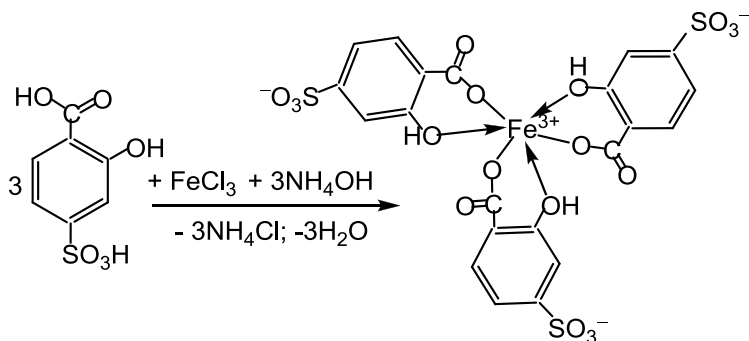


де $n=1; 2; 3$. Утворення того чи іншого комплексу залежить від рН розчину. Чим вище рН розчину, тим більша концентрація аніонів саліцилової кислоти, що координують з Fe^{3+} -іонами, і одночасно зменшується концентрація вільних Fe^{3+} -іонів.

У залежності від рН розчину утворюється декілька комплексів. При рН=1,8-2,5 утворюється комплексний катіон $[FeSal]^+$, що має фіолетове забарвлення (Sal_2^- – аніон саліцилової кислоти); при рН=4-8 – комплекс червоно-бурого кольору, що містить у координаційній сфері два аніона саліцилової кислоти – $[FeSal_2]^-$, а при рН 8-11,5 утворюється комплексний йон $[FeSal_3]^{3-}$ жовтого кольору. При рН>12 феруму саліцилати розкладаються з утворенням осаду основних солей та ферум(III) гідроксиду.

Саліцилова кислота є слабкою кислотою: $K'(H_2Sal)=1 \cdot 10^{-3}$; $K''(H_2Sal)=1 \cdot 10^{-13}$, тому при рН=1,8-2,5 утворюється тільки комплекс $[FeSal]^+$, який при підвищенні кислотності розпадається. Підвищення рН розчину, навпаки, збільшує відносну концентрацію аніонів саліцилової кислоти, що в свою чергу призводить до утворення комплексів Феруму з більшим координаційним числом.

Саліцилова кислота малорозчинна у воді, тому для фотометричного визначення Феруму часто застосовують добре розчинну у воді сульфосаліцилову кислоту. Комплекси Феруму з сульфосаліциловою кислотою, які утворюються, мають такі ж характеристики, як і комплекси з саліциловою кислотою. Сульфогрупа не бере участі в комплексоутворенні, але змінює загальний заряд комплексів. Ферум-сульфосаліцилатний комплекс утворюється за рівнянням:



Сульфосаліцилатний метод можна застосовувати для визначення Fe^{3+} у присутності багатьох аніонів, навіть таких, як фосфати, флуориди та інші, що заважають визначенню Fe^{3+} роданідним методом. За стійкістю саліцилатні комплекси Феруму розташовані в ряд: $[\text{FeSal}]^+ < [\text{FeSal}_2]^- < [\text{FeSal}_3]^{3-}$. Так як більш стійкі комплекси утворюються при більш високому значенні рН розчину, то найменший вплив аніонів, що заважають, буде при визначенні Феруму у вигляді $[\text{FeSal}_3]^{3-}$.

Як саліцилова, так і сульфосаліцилова кислоти утворюють безбарвні комплекси з Al^{3+} , Sn^{2+} та іншими катіонами. Ці катіони заважають визначенню Fe^{3+} -іонів, так як зв'язують частину реактиву. Тому у присутності Al^{3+} -іонів вводять надлишок саліцилової чи сульфосаліциловою кислоти. Йони Cu^{2+} зв'язують у комплекс тіосульфатом.

Наявність у досліджуваному розчині окисників і особливо відновників є небажаним. Чутливість методу складає 1 мкг Fe^{3+} -іонів у 25 см³ кінцевого об'єму при товщині шару розчину в кюветі для колориметрування 50 мм.

Хід визначення

Наважку промислового препарату фосфату масою 1-2 г вносять у конічну колбу на 50 см³, додають туди 5 см³ дистильованої води, 5 см³ розчину сульфосаліцилової кислоти (w=10%) і розчиняють пробу при слабкому нагріванні (60-70°C). Якщо при цьому розчин буде мутним, то додають декілька крапель HNO_3 чи HCl до отримання абсолютно прозорого розчину. До розчину додають 5 см³ розчину амоніаку (w=10%), переносять у мірну колбу на 25 см³, доводять об'єм розчину дистильованою водою до риски, перемішують і вимірюють оптичну густину розчину при $\lambda=400-450$ нм, $l=50$ мм проти контролю на реактиви, який містить всі компоненти крім досліджуваної речовини.

Для кількісного визначення Феруму в досліджуваному препараті фосфату будують калібрувальний графік.

У мірні колби на 25 см³ вносять послідовно 0,10; 0,15; 0,20; 0,30; 0,45; 0,60; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 см³ стандартного розчину солі Fe^{3+} , що містить 0,01 мг/см³ Fe^{3+} . Потім в кожну колбу вносять по 5 см³ розчину сульфосаліцилової кислоти (w=10%), 5 см³ розчину амоніаку (w=10%), доводять об'єм колби до риски дистильованою водою, пере-

мішують і вимірюють оптичну густину при $\lambda=400-450$ нм у кюветі з $\ell=50$ мм проти контролю на реактиви.

Будують калібрувальний графік у координатах: оптична густина A – вміст Fe^{3+} в $\text{мкг}/25 \text{ см}^3$ розчину.

За калібрувальним графіком визначають вміст Феруму в пробі і розраховують його вміст в $\text{мкг}/100$ г досліджуваного матеріалу.

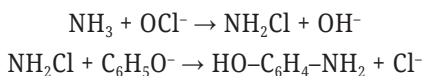
Лабораторна робота 49

Кількісне визначення амоніаку та солі амонію у природних водах фотометричним фенол-гіпохлоритним методом

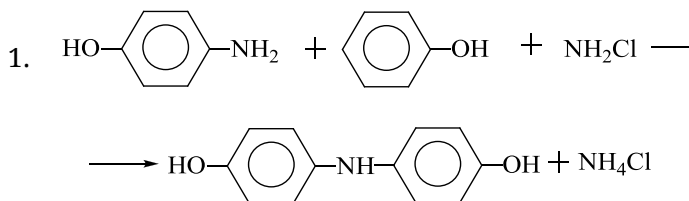
Якщо воду не аналізують одразу після відбору проб, то її консервують, додаючи 1 см^3 концентрованої сульфатної кислоти на 1 дм^3 проби.

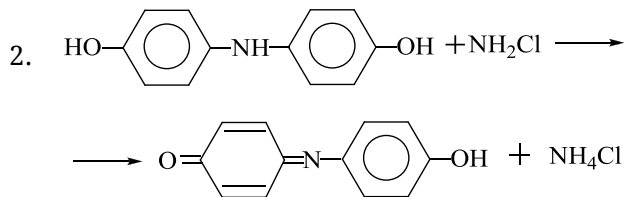
Серед фотометричних методів, які застосовуються для визначення амоніаку та солей амонію, найбільш селективним є гіпохлоритний метод.

В результаті взаємодії амоніаку з гіпохлорит-іонами у лужному середовищі при $\text{pH} \approx 13$ утворюється монохлорамін NH_2Cl , який далі з фенолятом утворює *n*-амінофенол:

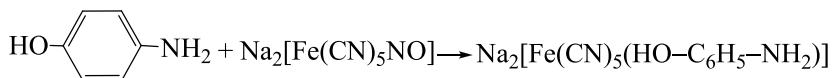


n-Амінофенол реагує з другою молекулою фенолу, утворюючи спочатку 4,4'-дигідроксидифеніламін, а потім барвник індофенол, який у лужному середовищі має синє забарвлення:





Додавання у розчин натрій нітропрусиду прискорює реакцію і збільшує чутливість методу внаслідок того, що він вступає в реакцію з *n*-амінофенолом з утворенням продукту, який також має сине забарвлення:



У результаті цієї реакції кожен атом амонійного Нітрогену входить до складу органічної молекули барвника.

Як каталізатор і стабілізуючий агент в реакційну суміш вводять сіль Мангану(II).

Визначенню амоніаку заважають гідроген сульфід та сульфіди. Їх вилучають із досліджуваної води підкисненням проби до $\text{pH} \approx 3$ і продуванням повітря до зникнення запаху H_2S . Заважають також відновники, які реагують з гіпохлоритом, велика лужність та кислотність проби і речовини, що викликають каламутність або забарвлення води. У таких випадках необхідний попередній відгін амоніаку у розчин борної або сульфатної кислоти певної концентрації. Відгін слід проводити із слабо-лужного середовища. Якщо відганяти амоніак із сильно-лужних розчинів, то можливий гідроліз деяких нітрогеновмісних органічних сполук також з утворенням амоніаку.

Хід визначення

При визначенні амоніаку та солей амонію використовують бідистильовану воду. Відбирають 10 см^3 або інший об'єм проби досліджуваної води, який містить до $0,06 \text{ мг NH}_4^+$, переносять у мірну колбу на 50 см^3 . Додають послідовно одну краплю розчину MnSO_4 ($w=0,07\%$), 1 см^3 фенольного реагенту (в 100 см^3 бідистильованої води розчи-

няють 5 г свіжоперегнаного фенолу, 25 г натрій нітроприсуду та 0,1 г саліцилової кислоти) і перемішують. Потім додають 0,5 см³ розчину гіпохлоритного реактиву (w=3%), доводять вміст колби до риски і енергійно перемішують протягом 2 хвилин. Дають постояти 4 години для розвитку забарвлення і вимірюють оптичну густину по відношенню до холостого розчину у кюветі з товщиною шару 10 мм при $\lambda=625$ нм.

Концентрацію NH_4^+ знаходять за калібрувальним графіком. Для побудови калібрувального графіка у мірні колби на 50 см³ вносять 1; 2; 3; 4; 5; 6; 8; 10; 12 см³ робочого розчину NH_4Cl (5 мг/дм³ NH_4^+). Вміст йонів NH_4^+ в отриманих розчинах становить 0,005; 0,01; 0,015; 0,02; 0,025; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06 мг. Ці розчини обробляють як описано вище, і за результатами вимірювання оптичної густини будують калібрувальний графік.

Концентрацію NH_4^+ в мг/дм³ досліджуваної води визначають за формулою:

$$c(\text{NH}_4^+) = \frac{a \cdot 1000}{V},$$

де a – маса йонів NH_4^+ в пробі, знайдена за калібрувальним графіком, мг;

V – об'єм проби води, см³.

Приготування гіпохлоритного реактиву

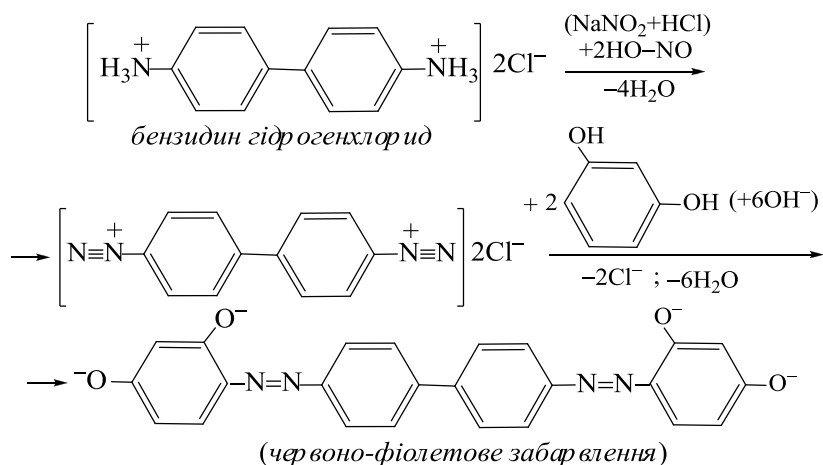
До 50 см³ хлорного вапна (не менше 25% за вмістом активного хлору) додають 85 см³ дистильованої води і перемішують. Далі при постійному перемішуванні протягом 15 хв. вносять розчин натрій карбонату (35 г безводної солі у 85 см³ бідистильованої води). Утворену суспензію фільтрують через лійку під вакуумом. Отриманий розчин натрій гіпохлориту зберігають у холодильнику у склянці із темного скла з притертою пробкою. Перед використанням цей розчин розводять бідистильованою водою у співвідношенні 1:1.

Лабораторна робота 50

Кількісне визначення резорцину у фармацевтичному препараті фотометричним методом

Резорцин входить до складу ряду фармацевтичних препаратів у вигляді порошків, присипок, паст, мазей, які застосовуються для лікування шкірних захворювань. Ці препарати проявляють проти-мікробну, протигрибкову, антигельмінтну дію, знімають свербіж шкіри.

Резорцин (1,3-діоксибензен) у реакції азосполучення з діазотованим бензидином утворює азобарвник червоно-фіолетового забарвлення:



Отриманий забарвлений розчин азобарвника колориметрують.

Чутливість визначення – 0,025 мкг резорцину у 1 см³ досліджуваного розчину.

Бензен, ізопропілбензен, діізопропілбензени, ацетон, метанол, інші спирти не заважають визначенню резорцину за цим методом. Заважають інші феноли, які з діазосполуками теж утворюють забарвлені азосполуки.

Хід визначення

Фармацевтичний препарат у вигляді порошку масою близько 0,1 г, зважений на аналітичних терезах з точністю до 0,0002 г, переносять у мірну колбу на 1 дм³, розчиняють у воді і доводять дистильованою водою до риски. Отриманий розчин розбавляють дистильованою водою у 10 разів.

У досліджуваному розчині резорцину не повинно бути більше 10 мкг/см³. Якщо досліджуваний розчин має більший вміст резорцину, то такий розчин розбавляють дистильованою водою до досягнення вказаного рівня резорцину.

Досліджуваний розчин об'ємом 3 см³ вносять у пробірку, додають при збовтуванні 0,3 см³ NaOH (w=2 %) та 0,5 см³ розчину діазотованого бензидину.

Діазотування бензидину проводять наступним способом. Розчин бензидину (w=0,36 % у розчині хлоридної кислоти (с(1/1HCl)=0,5 моль/дм³)) об'ємом 2 см³ змішують з 2 см³ розчину натрій нітрату(III) (w=1 %). Через 3-5 хв. розчин знебарвлюється. Потім додають 2 см³ розчину сечовини (w=5 %) для руйнування надлишку NaNO₂ та 14 см³ дистильованої води. Реактив готують перед використанням.

Після додавання діазотованого бензидину до лужного розчину резорцину відбувається реакція азосполучення, утворюється азобарвник, що має червоно-фіолетове забарвлення.

Забарвлений розчин колориметрують у кюветі з $\ell=10$ мм із світлофільтром з $\lambda=450$ нм.

Кількісний вміст резорцину у досліджуваному розчині визначають за калібрувальним графіком, який будують у координатах: оптична густина А розчину азобарвника – вміст у мкг резорцину в пробі.

Для побудови калібрувального графіка готують стандартний розчин резорцину. Резорцин, очищений возгонкою при 110°C, масою 0,01 г розчиняють у дистильованій воді у мірній колбі на 100 см³. У 1 см³ отриманого розчину міститься 100 мкг резорцину. З цього стандартного розчину розбавленням готують робочі розчини з вмістом резорцину 10 мкг/см³ та 1 мкг/см³. Робочі розчини резорцину готують в день аналізу.

Таблиця для побудови калібрувального графіка

Реактиви	Номер стандарту								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Стандартний розчин, що містить резорцину 1 мкг/см ³ , см ³	–	0,1	0,5	1,0					
Стандартний розчин, що містить 10 мкг/см ³ резорцину, см ³					0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Дистильована вода, см ³	3	2,9	2,5	2,0	2,8	2,6	2,4	2,2	2,0
Розчин NaOH (w=2% водний)	У всі пробірки по 0,3 см ³								
Розчин діазонійбензидин хлориду	У всі пробірки по 0,5 см ³								
Вміст резорцину в пробі, мкг	0	0,1	0,5	1	2	4	6	8	10
Оптична густина розчину проби, А									

За калібрувальним графіком знаходять вміст у мкг резорцину в пробі досліджуваного розчину.

Розрахунки вмісту резорцину у досліджуваному фармацевтичному препараті:

$$m(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2) = \frac{m_1 \cdot V}{V_1 \cdot 10^6} \text{ г},$$

де $m(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2)$ – маса резорцину у наважці досліджуваного препарату, знайдена за результатами аналізу, г;

m_1 – маса резорцину у пробі розчину досліджуваного препарату, знайдена за калібрувальним графіком, мкг;

V_1 – об'єм проби досліджуваного розчину, взятий для проведення кольорової реакції, см³;

V – загальний об'єм розчину наважки досліджуваного препарату, см³;

10^6 – переведення мікрограмів у грами.

$$w(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2) = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2) \cdot 100}{m(\text{наважки})} \%$$

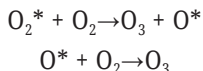
Лабораторна робота 51

**Кількісне визначення озону в повітрі
фотометричним методом**

В атмосфері міститься невелика кількість озону. Вона відповідає товщині шару, що не перевищує при звичайних умовах 1,7-4 мм. Об'ємна частка озону в атмосфері коливається від $2 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ %. Він міститься головним чином у верхніх шарах атмосфери, деє на висоті близько 20-25 км. Озон утворюється внаслідок дії сонячної радіації на молекули Оксигену. Виникає збуджена молекула Оксигену:



Зіткнення цієї молекули з нормальною молекулою Оксигену призводить до виникнення озону і збудженого атома Оксигену. Потім цей атом Оксигену взаємодіє з нормальною молекулою O_2 і виникає наступна молекула озону:



У приповерхневому шарі атмосфери озон не утворюється таким шляхом. Тут його вміст не перевищує $1 \cdot 10^{-6}$ %.

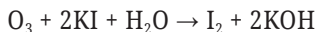
Озон утворюється в атмосфері при електричних розрядах під час грози або під дією ультрафіолетових променів від різних технічних пристроїв.

Озон – вибуховий газ синього кольору з різким характерним запахом, має надзвичайно високу окисну здатність. За нормальних умов маса 1 дм^3 озону становить 2,145 г, його густина за киснем 1,5, а за повітрям – 1,62.

Молекула O_3 не стійка і самодовільно перетворюється в O_2 з виділенням тепла. При невеликих концентраціях без сторонніх домішок озон розкладається повільно, при великих – з вибухом.

Озон – один з найбільш сильних окисників. Він окиснює всі метали (за винятком Au та платинових металів), а також більшість інших елементів. При дії озону на деякі неорганічні та органічні речовини утворюються пероксидні сполуки.

Присутність озону в газовій суміші можна встановити за реакцією:



Озон утворюється в процесах, які супроводжуються виділенням атомарного Оксигену, наприклад, при розкладанні пероксидів, окисненні Фосфору тощо. Озон утворюється з кисню при звичайних температурах при дії тихого електричного розряду, при роботі ксерокопіювальних пристроїв, ртутно-кварцових ламп і ін.

Будучи надзвичайно сильним окисником, озон вбиває мікроорганізми, тому його застосовують для знезараження повітря і води. При потраплянні в дихальні шляхи людини викликає руйнівну дію на клітини організму, тому озон надзвичайно отруйний, навіть більш отруйний, ніж карбон оксид CO. Гранично допустима концентрація озону в повітрі становить $1 \cdot 10^{-5} \%$, тобто 0,1 мг/м³.

Фотометричний метод визначення озону базується на взаємодії його з калій йодидом з утворенням вільного йоду, який у реакції з диметил-п-фенілендіаміном утворює продукт, забарвлений у рожевий колір. Отриманий забарвлений розчин колориметрують.

Хід визначення

Оскільки озон надзвичайно отруйний газ, є необхідність визначити його вміст у повітрі особливо тих приміщень, де постійно відбувається його утворення при дії установок і пристроїв, що випромінюють ультрафіолетове світло чи створюють тихий електричний розряд.

10 дм³ досліджуваного повітря зі швидкістю 1 дм³/хв. протягують крізь поглинальний прилад з пористою скляною пластинкою, який містить 10 см³ розчину KI (w=1%).

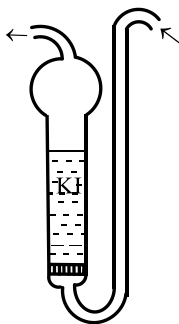


Рис. 1. Поглинальний прилад з пористою скляною пластинкою

Розчин з поглинального приладу об'ємом 5 см^3 вносять у пробірку, додають $0,5 \text{ см}^3$ розчину диметил-*п*-фенілендіамін гідрогенхлориду ($w=0,02\%$ водного розчину). Розвивається рожеве забарвлення. Через 15 хв. вимірюють оптичну густину отриманого розчину на фотоелектроколориметрі у кюветі з $\ell=10 \text{ мм}$ із світлофільтром з $\lambda=560 \text{ нм}$.

Фенілендіаміни швидко окиснюються і темніють на повітрі. У даному випадку відбувається окиснення реактиву йодом, який утворився при окисненні озonom йодид-іонів. Процес можна відобразити наступною реакцією:



Для кількісного визначення озону будують калібрувальний графік. Для побудови калібрувального графіка готують стандартний розчин йоду. 10 см^3 розчину йоду ($c(^{1/2}\text{I}_2)=0,0100 \text{ моль/дм}^3$) розбавляють розчином KI ($w=1\%$) у мірній колбі на 50 см^3 . 1 см^3 отриманого розчину містить $0,254 \text{ мг}$ йоду. Цей розчин розбавляють розчином KI у 25,4 рази, щоб робочий розчин містив йоду $0,01 \text{ мг/см}^3$. Робочий стандартний розчин готують безпосередньо перед застосуванням.

**Таблиця для побудови калібрувального графіка
для визначення вмісту озону**

Реактиви	Номер стандарту					
	0	1	2	3	4	5
1	2	3	4	5	6	7
Стандартний розчин йоду $0,01 \text{ мг/см}^3$, см^3	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Розчин KI ($w=1\%$), см^3	5	4,8	4,6	4,4	4,2	4,0
Розчин диметил- <i>п</i> -фенілендіамін гідрохлориду	У всі пробірки по $0,5 \text{ см}^3$					

Продовження таблиці

1	2	3	4	5	6	7
Вміст йоду в пробі, мкг	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
Відповідає вмісту озону, мкг	0	0,4	0,75	1,15	1,5	1,9
Оптична густина розчину, А						

Калібрувальний графік будують у координатах: оптична густина розчину проби барвника – відповідність вмісту озону, мкг.

Розрахунки вмісту озону в повітрі:

$$c(\text{O}_3) = \frac{m \cdot V_1}{V \cdot V_2} \text{ мг/м}^3,$$

де m – маса озону в пробі, знайдена за калібрувальним графіком, мкг;

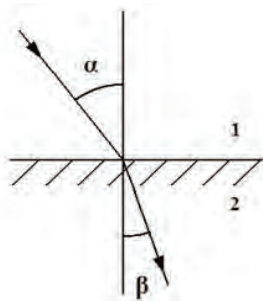
V – об'єм повітря, взятий для дослідження вмісту озону, дм³;

V_1 – загальний об'єм поглинального розчину KI, см³;

V_2 – аліквотний об'єм поглинального розчину KI, взятий для проведення кольорової реакції, см³.

4.1.2. Рефрактометричний аналіз

Рефрактометричний метод аналізу базується на вимірюванні показника заломлення досліджуваної речовини. При переході світлового променя з одного оптичного прозорого середовища в інше воно змінює свій напрямок, тобто заломлюється.



α – кут падіння;

β – кут заломлення.

Показник заломлення – це відношення швидкості розповсюдження світла в першому середовищі (V_1) до швидкості розповсюдження світла у другому середовищі (V_2):

$$n_{\text{відн}} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

α – кут падіння;

β – кут заломлення.

Відношення швидкості розповсюдження світла у вакуумі до швидкості розповсюдження світла у даному середовищі або відношення синуса кута падіння до синуса кута заломлення називається абсолютним показником заломлення; при переході променя світла з повітря у речовину – відносним показником заломлення іншого середовища по відношенню до першого. Практично вимірюють n по відношенню до повітря, тобто вимірюють відносний показник заломлення. Його величина залежить від агрегатного стану речовини, поляризованості, довжини хвилі світла, що проходить, температури. Як правило, рефрактометричні вимірювання проводять при температурі 20°C і довжині хвилі D спектра атома Натрію ($\lambda = 589,3$ нм). Показник заломлення, визначений за таких умов, позначають n_D^{20} .

Рефрактометричний метод застосовується для якісного визначення ідентифікації речовин, чистоти та подібності речовин, а також для кількісного визначення концентрацій розчинів органічних та мінеральних кислот і солей, етилового спирту, гліцерину, лікарських речовин і їхніх сумішей.

Для таких визначень використовується залежність між концентрацією розчину речовини та показником заломлення, яка виражається формулою:

$$n = n_0 + Fc,$$

де n – показник заломлення розчину;

n_0 – показник заломлення розчинника;

F – фактор, який дорівнює величині приросту показника заломлення при збільшенні вмісту досліджуваної речовини в розчині на 1%.

Цей фактор встановлюється експериментально. Величини F наводяться в спеціальних таблицях для багатьох водних розчи-

нів. Концентрації розчинів рефрактометричним методом можна визначати за калібрувальним графіком в координатах n - c або за таблицями.

Для вимірювання показника заломлення рідин застосовують прилади рефрактометри.

Найбільш поширеним є рефрактометр типу Аббе. Цим приладом визначається кут повного внутрішнього відбиття. Показник заломлення при цьому вимірюють у білому світлі. Точність вимірювання таким приладом у межах $2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-4}$.

Для вимірювання показника заломлення n дві краплі розчинника або розчину поміщають між половинами призми і чітко їх притискають.

Оскільки показник заломлення визначають при певній температурі розчину, через обкладку призми пропускають воду певної температури.

Освітлюють призму білим світлом. Поле окуляра повинно бути освітлено рівномірно. Нерівномірне освітлення призми є наслідком недостатньої кількості розчинника або розчину. При цьому треба розкрити призму і додати краплину досліджуваної рідини.

Повертаючи призму, досягають темного поля в окулярі. Якщо з'являється спектр на межі розподілу, за допомогою компенсатора встановлюють чітку межу між світлим та темним полями. За допомогою мікрометричного гвинта сполучають межу темного поля точно на перетині ліній в полі зору окуляра і відлічують показання n за шкалою. Відлік проводять не менше 3-4 разів, переходячи від світлого до темного поля, а потім 3-4 рази переході від темного поля до світлого. За одержаними даними знаходять середнє значення показника заломлення.

Спочатку вимірюють показник заломлення розчинника, потім досліджуваних розчинів; починають вимі-



Рис. 2. Рефрактометр типу Аббе

рювання з більш розведених розчинів. Після кожного вимірювання призму ретельно очищають ватою, змоченою спиртом, промивають водою і протирають фільтрувальним папером.

Лабораторна робота 52

Визначення концентрації етанолу у водних розчинах рефрактометричним методом

За показником заломлення водно-спиртових розчинів можна визначити вміст етанолу у таких розчинах від 1 до 70 %, оскільки в цьому діапазоні показник заломлення лінійно зростає із збільшенням концентрації спирту. Якщо вміст етанолу у водному розчині перевищує 70 %, то такі розчини необхідно розбавити, а при розрахунках врахувати ступінь розбавлення.

Хід визначення

На призму рефрактометра наносять 4-5 крапель досліджуваного розчину, враховуючи леткість етанолу, і відразу ж вимірюють показник заломлення розчину. За таблицею знаходять відповідне значення показника заломлення і визначають масову частку етанолу у суміші. Якщо такого значення у таблиці немає, його знаходять методом інтерполяції. Беруть найближче значення заломлення при зміні масової частки на 1 %:

$$\frac{\Delta n}{\Delta w} = \frac{n_2 - n_1}{w_2 - w_1} = F$$

Визначають зміну показника заломлення досліджуваного розчину у порівнянні з показником заломлення з таблиці. Знаходять, якому вмісту відповідає така зміна:

$$w_x = \frac{n_2 - n_1}{F} \%$$

Розраховують вміст етанолу в досліджуваному розчині:

$$w = w_1 + w_x (\%)$$

**Показники заломлення спиртово-водних розчинів
при температурі 20°C**

Вміст еталону в розчині; %	Показник заломлення	Вміст еталону в розчині; %	Показник заломлення
1	1,33345	17	1,34209
2	1,33400	18	1,34270
3	1,33440	19	1,34330
4	1,33493	20	1,34390
5	1,33535	21	1,34452
6	1,33587	22	1,34512
7	1,33641	23	1,34573
8	1,33700	24	1,34634
9	1,33760	25	1,34697
10	1,33808	40	1,35500
11	1,33870	45	1,35700
12	1,33924	50	1,35900
13	1,33977	55	1,36060
14	1,34043	60	1,36180
15	1,34096	65	1,36300
16	1,34158	70	1,36380

Лабораторна робота 53

**Визначення концентрації глюкози у водних розчинах
рефрактометричним методом**

Хід визначення

Точні наважки х.ч. глюкози близько 2,50; 5,00; 7,50; 10,00; 12,50 г переносять у мірні колби на 100 см³, розчиняють у дистильованій воді, доводять об'єм водою до мітки і ретельно перемішують. Вимірюють показник заломлення води n_0 , потім показники заломлення приготуваних розчинів n . За одержаними даними будують калібрувальний графік у координатах $n - c$. Вимірюють показники заломлення досліджуваних розчинів n_x та визначають їхню концентрацію за калібрувальним графіком.

4.1.3. Поляриметричний аналіз

Поляриметричний метод аналізу заснований на вимірюванні кута обертання площини поляризації поляризованого світла, що пройшло крізь оптично активне середовище.

У неполяризованого світлового променя коливання відбуваються в усіх площинах, перпендикулярних до напрямку його розповсюдження. Промінь, коливання якого відбувається тільки в одній площині, називається *поляризованим*, а площина, в якій він коливається, називається *площиною коливання поляризованого променя світла*; площина, перпендикулярна до неї, називається *площиною його поляризації*. Речовини, які здатні обертати площину поляризації поляризованого променя світла, називаються *оптично активними*.

Оптична активність пов'язана або з особливостями будови кристалічної ґратки речовини, або з особливостями будови молекул речовин.

Оптична активність, обумовлена особливостями будови кристалічної ґратки речовини, зникає при розчиненні чи розплавленні цієї речовини.

Оптична активність, обумовлена особливостями будови молекул речовини, виявляється лише у розчині цієї речовини або в газоподібному стані. До таких речовин відносяться, у більшості випадків, органічні речовини, в молекулах яких є асиметричні (хіральні) центри.

В залежності від природи речовини, обертання площини поляризації може мати різний напрямок та величину.

Якщо при проходженні поляризованого світла крізь розчин оптично активної речовини у полі зору поляриметра площина поляризації обертається праворуч (за годинниковою стрілкою), то речовину називають *правообертаючою* та перед її назвою ставлять індекс d або знак „+”. Якщо обертання площини поляризації відбувається вліво (проти годинникової стрілки) – *лівообертаючою* і перед її назвою ставлять індекс l або „-”.

Відхилення площини поляризації від початкового положення, виражене в кутових градусах, називається *кутом обертання* та позначається літерою α . Величина кута обертання залежить від

природи речовини, концентрації розчину, товщини шару розчину, через який проходить поляризований промінь світла, довжини хвилі світла та температури.

Оптична активність дуже чутлива до будь-яких змін будови речовини та до міжмолекулярної взаємодії, тому вона може дати цінну інформацію про природу замісників у молекулах як органічних, так й комплексних неорганічних сполук, їхню конформацію, внутрішнє обертання таке інше.

Оптичну активність речовини виражають величиною питомого обертання, яку визначають як кут обертання площини поляризації при проходженні поляризованого світла крізь шар розчину товщиною в 1 дм з концентрацією речовини в цьому розчині 1 г/см³. Величина питомого обертання залежить від природи речовини, довжини хвилі поляризованого світла та температури. Визначення стандартного питомого обертання проводять при температурі 20°C і довжині хвилі D спектра атома Натрію (λ=589,3 нм) і позначають $[\alpha]_D^{20}$. Значення $[\alpha]_D^{20}$ є постійними для кожної оптично активної речовини і наводяться у довідниках.

Величину питомого обертання для речовин, що являють собою рідини, розраховують за формулою:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{l \cdot \rho},$$

де α – кут обертання в градусах;

l – товщина шару рідкої речовини, через який проходить промінь поляризованого світла;

ρ – густина рідкої речовини, кг/дм³.

Для розчинів величина питомого обертання залежить від природи розчинника і концентрації оптично активної речовини; розраховується за формулою:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c},$$

де α – кут обертання в градусах;

l – товщина шару розчину, через який проходить промінь поляризованого світла;

c – концентрація розчину, г/100 см³ розчину.

Величини стандартного питомого обертання використовують для ідентифікації оптично активних речовин, для визначення концентрації оптично активних речовин у розчині.

Для вимірювання кута обертання використовуються прилади – поляриметри.

Поляриметр – прилад для вимірювання кута обертання площини поляризації монохроматичного світла в оптично активних речовинах.

Вимірювання зводиться до візуального вирівнювання яскравостей двох половин поля зору приладу та наступному зчитуванні показань по шкалі обертань, яка має й ноніус – додаткову шкалу для уточнення відліку за основною шкалою.

Найважливішими частинами поляриметра є поляризатор та аналізатор. Вони являють собою призми Ніколя. Поляризаційні призми Ніколя пропускають незвичайний промінь, а відсікають – поглинають чи відводять вбік – звичайний промінь. Найчастіше поляризаційні призми Ніколя вирізаються з ісландського шпату CaCO_3 , прозорого в діапазоні довжин хвиль $\lambda=0,2-2$ мкм.

Поляризаційні призми застосовуються для одержання лінійно поляризованого світла.

Поляризатор – пристрій, що створює поляризоване світло. Дія поляризатора засновано на поляризації хвиль при їх відбитті та заломленні, на дихроїзмі та подвійному променезаломлюванні.

Аналізатор призначений для аналізу стану поляризації світла. Аналіз еліптично поляризованого світла здійснюється за допомогою компенсаторів різності ходу променів – різність оптичних довжин шляхів двох світлових променів, що мають загальну початкову і кінцеву точку.

Поляризатор – нерухомо закріплена призма Ніколя, що перетворює неполяризоване світло в поляризоване. Аналізатор – рухома призма Ніколя, яку можна повертати і кут обертання можна зчитувати за шкалою.

При нульовому положенні аналізатора осі кристалів обох призм строго паралельні, тому світло, що поляризується поляризатором, вільно проходить через аналізатор. Між поляризатором та аналізатором поміщають кювету з досліджуваним розчином чи речовиною. Якщо речовина оптично неактивна, то поляризований промінь проходить крізь неї не змінюючи площину

поляризації, і аналізатор залишається на нульовому положенні. В окулярі спостерігається рівномірно освітлене поле зору. Якщо досліджувана речовина оптично активна, спостерігається обертання площини поляризації поляризованого променя на певний кут, і частина поля зору затемнюється. Для визначення цього кута необхідно повернути аналізатор так, щоб поле зору було рівномірно освітленим.

За шкалою відлічують кут обертання площини поляризованого світла і визначають напрямок обертання : + чи –.

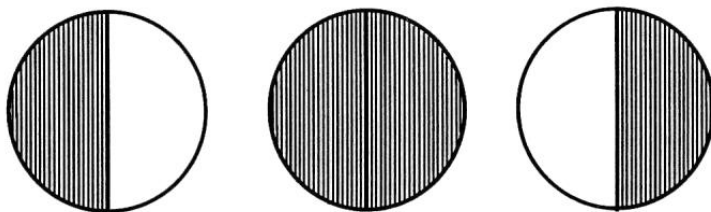


Рис. 3. Поле зору в окулярі поляриметра

Хід поляриметричних вимірювань

Для встановлення нульового положення приладу необхідно заповнити кювету поляриметра розчинником, перед цим відгвинтивши ковпачок. Ретельно ополіскують кювету розчинником, заповнюють кювету розчинником до верхнього краю. Просуванням збоку накладають захисне скло і загвинчують ковпачок. У заповненій кюветі не повинно бути бульбашок повітря. Поміщають кювету у трубку поляриметра, досягають за допомогою аналізатора рівномірність освітлення поля зору і відлічують значення кута обертання площини поляризації поляризованого променя, який повинен бути близьким до нуля. Виконують вимірювання три рази і знаходять середнє значення α_0 .

Кювету ретельно ополіскують досліджуваною рідиною і заповнюють тією ж рідиною. Вимірюють не менше трьох разів кут обертання досліджуваного розчину чи досліджуваної рідини.

Величина α досліджуваного розчину чи досліджуваної рідини становить $\alpha - \alpha_0$.

Лабораторна робота 54***Кількісне визначення вмісту аскорбінової кислоти у лікарських препаратах поляриметричним методом***

Для дослідження можна взяти фармацевтичний препарат, наприклад, аскорутин, до складу якого входить аскорбінова кислота (вітамін С) та рутин (вітамін Р).

Вітамін Р сприяє перетворенню аскорбінової кислоти у дегідроаскорбінову та запобігає подальшій трансформації дегідроаскорбінової кислоти у дикетоголунову. Тому більшість ефектів рутину опосередковані аскорбіновою кислотою.

Рутин у поєднанні з аскорбіновою кислотою знижує проникність та ламкість капілярів, зміцнює клітинну стінку, має протизапальний ефект, антиоксидантні властивості, бере участь в окисно-відновних процесах.

У фармацевтичному препараті містяться допоміжні речовини: цукор, крохмаль, тальк, магнію стеарат, які можуть впливати на величину оптичної активності досліджуваної у препараті аскорбінової кислоти.

Сторонні оптично активні речовини можна осаджувати фосфорновольфрамовою кислотою ($w=4\%$). Питоме обертання різних видів крохмалю має різне значення: від $+171^\circ$ до $+195^\circ$.

Хід визначення

Препарат аскорутин масою приблизно 5г подрібнюють у фарфоровій ступці, кількісно переносять у мірну колбу на 50 см^3 , додають дистильовану воду на $\frac{3}{4}$ колби і ретельно збовтують, доводять об'єм дистильованою водою до мітки. Вміст колби фільтрують. До фільтрату вносять 2 см^3 розчину фосфорновольфрамової кислоти ($w = 4\%$).

Після цього розчин фільтрують ще раз, до другого фільтрату додають дистильовану воду і доводять об'єм до 50 см^3 .

З отриманого фільтрату тричі вимірюють оптичну активність розчину.

За формулою:

$$\alpha = [\alpha]_D^{20} \cdot l \cdot \frac{C}{100},$$

де α – кут обертання площини поляризації поляризованого світла, кутові градуси;

$[\alpha]_D^{20}$ – величина кута питомого обертання площини поляризації поляризованого світла, що проходить крізь розчин аскорбінової кислоти, кутові градуси;

l – товщина кювети поляриметра, дм;

c – концентрація досліджуваного розчину аскорбінової кислоти, г/100 см³.

Визначають концентрацію аскорбінової кислоти у досліджуваному розчині:

$$c = \frac{\alpha \cdot 100 \cdot 2}{[\alpha]_D^{20} \cdot l \cdot 100} \text{ см}^3$$

$$m(\text{аскорбінової кислоти}) = C \cdot V(\text{г})$$

Для 2% водного розчину аскорбінової кислоти величина $[\alpha]_D^{20}$ знаходиться в межах від +22° до +24°.

Масова частка аскорбінової кислоти у фармацевтичному препараті становить:

$$w = \frac{m(\text{аскорбінової кислоти})}{w(\text{наважки препарату})} \cdot 100\%$$

Лабораторна робота 55

Кількісне визначення вмісту глюкози і фруктози в меді поляриметричним методом

Квітковий мед містить у середньому води від 13 до 20%, білків – 0,4%. Крім того до складу меду входить мінеральні, ароматичні речовини, вітаміни В₁, В₆, С, РР, а також органічні кислоти і ферменти. Нітрогеновмісні речовини представлені в основному білковим і небілковими сполуками. У меді містяться ряд органічних кислот, глюконова, лимонна, винна, молочна. У меді виявляється близько 40 макро- і мікроелементів. У складі меду визначено понад 200 ароматичних сполук, спирти, альдегіди, кетони, кислоти і естери спиртів з органічними кислотами. Мед містить в невеликих кількостях вітаміни: тіамін, рибофлавін, пантотенову кислоту, піри-

доксин, нікотинамід та інші. Але найбільше в меді міститься вуглеводів: глюкози та фруктози близько 80 %.

Деякі з компонентів меду мають оптичну активність, які можуть впливати на величину кута обертання площини поляризації поляризованого променя при проходженні через оптично активне середовище. Проте сумарна похибка цих речовин при їх незначній кількості в меді не перевищує 0,04 %.

Створенні оптично активні речовини осаджують фосфорновольфрамовою кислотою ($w=4\%$). Тому поляриметричний метод виявлення глюкози та фруктози в меді є швидким і точним.

Оптична активність речовин пов'язана з наявністю в молекулі асиметричних атомів Карбону. Кут обертання площини поляризації поляризованого світла пропорційні довжині шляху, що проходить поляризоване світло і пропорційній концентрації активної речовини, якщо ця речовина знаходиться у розчиненому стані.

Питомою обертальною здатністю є кут обертання площини поляризації (α), при проходженні променем довжиною в 1 дм у середовищі з концентрацією активної речовини 100 г в 100 см³ розчину.

При довжині поляриметричної трубки l (в дм) і концентрації c (в г) в 100 см³ розчину кут обертання α площини поляризації виражається формулою:

$$\alpha = (\alpha) \cdot l \cdot \frac{c}{100}$$

Пропорційність кута обертання і концентрації активної речовини є основою визначення оптично активних речовин.

Питома активність $(\alpha)_D^{20}$ глюкози становить +52,5°; фруктози становить – 91,50.

Хід визначення

Зважують близько 2 г досліджуваного меду, кількісно переносять у мірну колбу на 100 см³, розчиняють у воді. До отриманого розчину вносять 2 см³ розчину фосфорно-вольфрамової кислоти ($w=4\%$). Фільтрують. Фільтрат доводять дистильованою водою до риски. Відбирають фільтрат у кювету поляриметра і вимірюють значення α при 20°C.

Концентрацію глюкози та відповідно фруктози розраховують за формулами:

$$c(\text{глюкози}) = \frac{\alpha(\text{глюкози}) \cdot 100}{(\alpha)_D^{20}(\text{глюкози}) \cdot l}$$

$$c(\text{фруктози}) = \frac{\alpha(\text{фруктози}) \cdot 100}{(\alpha)_D^{20}(\text{фруктози}) \cdot l}$$

де c – (глюкози), г/100 см³;

c – (глюкози), г/100 см³;

α – (глюкози), кутових градусів;

α – (фруктози), кутових градусів;

l – довжина кювети поляриметричної трубки, дм;

$(\alpha)_D^{20}$ (глюкози) – питоме обертання глюкози, кутових градусів;

$(\alpha)_D^{20}$ (фруктози) – питоме обертання фруктози, кутових градусів.

4.1.4. Люмінесцентний аналіз

Люмінесценцією називається властивість речовин випромінювати світло під дією різних збуджуючих факторів.

Якщо збудження молекул або атомів здійснюється ультрафіолетовим випромінюванням (або короткохвильовою видимою частиною спектра), то світіння називається фотолюмінесценцією або флуоресценцією.

Флуориметрія базується на вимірюванні флуоресценції досліджуваного розчину.

Існують дві групи люмінесцентного аналізу: аналіз, заснований на безпосередньому спостереженні люмінесценції матеріалу, і аналіз, який проводиться після переведення досліджуваного компонента в люмінесціюючу сполуку. Друга група люмінесцентного аналізу близька до фотометричного аналізу. В обох випадках необхідно перевести досліджуваний компонент у сполуку, яка б у найбільшій мірі поглинала світло. При фотометричному аналізі вимірюється безпосередньо послаблення інтенсивності світлового потоку. У люмінесцентному аналізі цю реакцію можна використати тільки в тому випадку, коли значна частина поглинутої енергії виділяється не у вигляді тепла, а у вигляді світла.

Флуоресценція – світіння, яке виникає при опроміненні деяких речовин електромагнітними хвилями і одразу ж зникає після припинення цього опромінення. Під впливом квантів такого опромінення молекули і атоми переходять у збуджений стан. Через деякий проміжок часу (близько 10^{-12} с) молекули чи атоми повертаються в основний стан. При цьому відбувається випромінювання енергії у вигляді квантів теплового випромінювання, що призводить до стабілізації молекули на нижньому збудженому рівні, а потім відбувається випромінювання квантів внаслідок повернення молекули в основний стан. Таким чином, енергія (частота) флуоресцентного випромінювання має бути меншою, ніж енергія (частота) збуджуючого опромінення: $h\nu = h\nu_0 - h\nu_1$.

Це явище має назву закону Стокса-Ломмеля.

Ефективність перетворення енергії люмінесценції поглинутого світла в енергію люмінесценції характеризується енергетичним та квантовим виходами люмінесценції. Відношення енергії люмінесценції, яка випромінюється, до енергії поглинутого світла називається енергетичним виходом люмінесценції, а відношення числа квантів, які випромінюються, до числа поглинутих називається квантовим виходом люмінесценції.

У відповідності із законом Стокса-Ломмеля спектр флуоресценції та його максимум завжди зсунуті відносно спектра поглинання та його максимуму у довгохвильову область спектра. Тому речовини, що поглинають випромінювання в ультрафіолетовій зоні спектра, будуть флуоресціювати світлом видимої частини спектра; речовини, флуоресценція яких збуджується світлом видимої частини спектра, будуть флуоресціювати у більш довгохвильовій області спектра.

Відстань між максимумом спектра поглинання та максимумом спектра флуоресценції називається стоксовим зсувом. Чим він більший, тим надійніше визначення речовини флуоресцентним методом.

Кількісний аналіз базується на залежності інтенсивності флуоресценції розчинів від концентрації флуоресціюючої речовини. В області концентрацій 10^{-7} – 10^{-4} моль/дм³ ця залежність має лінійний характер – описується рівнянням:

$$F = I_0 \cdot 2,3 \cdot \epsilon \cdot b \cdot c \cdot \phi,$$

де F – інтенсивність флуоресценції, квант/с;

I_0 – інтенсивність збуджуючого світла, квант/с;

ϵ – молярний коефіцієнт світлопоглинання;

b – товщина флуоресцентного шару;

c – концентрація розчину, моль/дм³;

ϕ – квантовий вихід флуоресценції, що залежить від природи речовини.

За умови, що I_0 , ϵ , b , ϕ – сталі величини для даного приладу для вимірювання флуоресценції розчину та характеру досліджуваної речовини, то $F = K \cdot c$.

При високих концентраціях розчину ($>10^{-4}$ моль/дм³) лінійна залежність не виконується.

Інтенсивність флуоресценції залежить від природи речовини, температури, рН середовища, присутності у розчині домішок, що викликають гасіння флуоресценції.

Прилади для вимірювання інтенсивності флуоресценції

Для вимірювання інтенсивності флуоресценції розчинів речовин користуються флуорометрами різних конструкцій (рис. 2).

У всіх приладах для люмінесцентного аналізу застосовують систему світлофільтрів, щоб відділити спектральну область збуджуючого спектру від спектральної області, характерної для люмінесценції.

У флуорометрах як джерела електромагнітного випромінювання застосовуються лампи, що дають сильне ультрафіолетове випромінювання. Це ртутно-кварцові лампи або водневі лампи високого тиску.

Опромінення досліджуваного розчину в кюветі має бути з такою довжиною хвилі, при якій відбувається збудження молекул чи йонів досліджуваної речовини у найбільшій мірі, що призводить до флуоресценції. Тому на шляху від джерела світла до кювети ставиться відповідний первинний світлофільтр з максимумом пропускання такої довжини хвилі світла, яка викликає максимальне збудження молекул досліджуваної речовини. Якщо ж на досліджуваний об'єкт буде падати світло з іншими довжинами хвилі, то при цьому будуть також флуоресціювати домішки в досліджуваному розчині, що погіршить точність вимірювання.

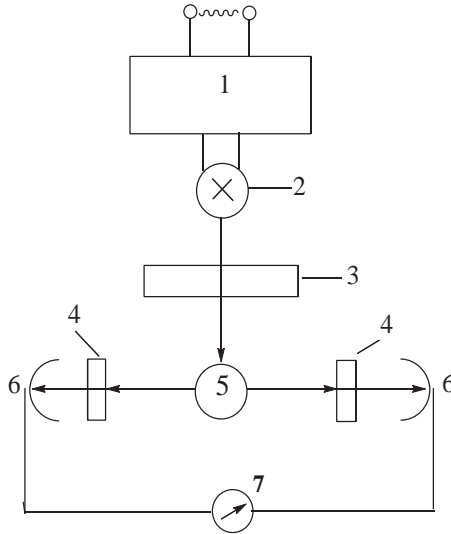


Рис. 4. Схема флуорометра

- 1 – стабілізатор електричної напруги; 2 – джерело електромагнітного випромінювання; 3 – первинний світлофільтр; 4 – вторинні світлофільтри; 5 – кварцова кювета з досліджуваним розчином; 6 – фотоелементи; 7 – міліамперметр для реєстрації фотоструму

Коли збуджуючим для досліджуваної речовини є світло ультрафіолетової зони спектра, тоді між лампою і досліджуваним об'єктом ставиться щільний світлофільтр із спеціального чорного скла, який пропускає ультрафіолет, але затримує світло видимої області спектра. Один з таких світлофільтрів має максимум пропускання світла з $\lambda=254$ нм.

Немонохроматичність збуджуючого світла призводить не тільки до флуоресценції домішок у досліджуваному розчині, а також до флуоресценції розчинника. На інтенсивність флуоресценції накладається фон розсіяного світла від джерела збудження, а також від інших джерел, комбінаційне розсіювання світла молекулами розчинника.

Тому для того, щоб фотоелемент сприймав тільки світло з довжиною хвилі максимуму флуоресценції і не сприймав світло з іншими

довжинами хвиль, застосовують вторинні світлофільтри на шляху від флуоресціюючого розчину до фотоелемента. Довжина хвилі пропускання світла такого світлофільтра повинна бути максимально наближена до довжини хвилі максимуму флуоресценції досліджуваної речовини.

Для люмінесцентного аналізу має значення явище гасіння люмінесценції. При збільшенні концентрації розведених розчинів речовини, люмінесценція зростає спочатку пропорційно концентрації, а потім починає «відставати» від концентрації. Причини гасіння люмінесценції різні і не завжди з'ясовані. *Гасінням першого роду* називають явища, які обумовлені швидким поверненням збудженої молекули в нормальний стан. *Гасінням другого роду* обумовлене взаємодією між збудженими молекулами та молекулами сторонніх речовин чи іншими молекулами самої люмінесціюючої речовини. Найчастіше це обумовлено зіткненням збуджених молекул з іншими і втратою енергії збудження. До цієї групи відноситься перш за все температурне гасіння. При підвищенні температури імовірність зіткнень збільшується, що послаблює світіння. При охолодженні, а також при збільшенні в'язкості розчину люмінесценція підсилюється. Такі речовини, як калій йодид, анілін, фенол і ін. викликають гасіння люмінесценції. Відбувається передача частини енергії збуджених молекул молекулам чи йонам, які гасять люмінесценцію речовин. Такі явища спостерігаються при великих концентраціях гасителя, порядку 0,01-0,1 моль/дм³.

Для хімічних методів люмінесцентного аналізу найбільше значення має концентраційне гасіння. Воно спостерігається навіть за відсутності сторонніх речовин, безпосередньо при зміні концентрації самої розчиненої речовини.

Лабораторна робота 56

Визначення мікрокількостей йонів Al^{3+} у розчині флуоресцентним методом**Сутність флуоресцентного визначення у розчині йонів Al^{3+} за участі саліцилаль-о-амінофенолу**

Саліцилаль-о-амінофенол (2,2'-диоксibenзиліденанілін) є чутливим реактивом на Алюміній. Ця речовина являє собою цегельно-червоний порошок, малорозчинний у воді, розчинний в етанолі та ацетоні. Він реагує при підвищенні рН з йонами багатьох металів, утворюючи забарвлені комплекси. Деякі з цих комплексів виявляють сильну люмінесценцію. Так, люмінесценція комплексу Алюмінію з саліцилаль-о-амінофенолом настільки інтенсивна, що помітна вже при вмісті 0,01 мкг Алюмінію в 10 см³ розчину. Багато елементів, навпаки, гасять люмінесценцію. Присутність у досліджуваному розчині, наприклад, 0,2 мкг Fe^{3+} чи Cu^{2+} гасить люмінесценцію комплексу Алюмінію з цим реагентом. Тому досліджувані розчини необхідно ретельно очищати від домішок, а також очищати буферні розчини, які застосовуються для встановлення необхідного значення рН.

Для очистки буферних розчинів від йонів Al^{3+} можна застосувати хлороформний розчин оксихіноліну. Буферний розчин струшують з хлороформним розчином оксихіноліну, а після цього розчин додатково обробляють декілька разів чистим хлороформом, щоб видалити сліди оксихіноліну, які могли перейти в буферний розчин у процесі очистки його від Al^{3+} .

Для перевірки чистоти буферного розчину, а також води і інших реактивів, до них додають невелику кількість розчину саліцилаль-о-амінофенолу і спостерігають люмінесценцію при освітленні ультрафіолетовим світлом.

Комплекс Алюмінію з саліцилаль-о-амінофенолом розчинний у воді. При виконанні аналізу треба точно дотримуватись оптимального рН–5,5-6,5. Навіть при невеликому відхиленні від оптимальної величини люмінесценція стає значно слабшою. Оптимальні умови для кількісного визначення йонів Al^{3+} наступні: рН=5,5-6,5; вміст Алюмінію 0,1-1 мкг в 10 см³ досліджуваного розчину; об'єм ацетонного розчину саліцилаль-о-амінофенолу (w=0,01 %) – 0,25 см³ на 10 см³ досліджуваного розчину.

Саліцилаль-*o*-амінофенол утворює декілька комплексів з Алюмінієм. Склад сполук, що утворюються, залежить від рН. При рН<6,5 утворюється комплекс із співвідношенням Алюмінію до реактиву 1:1. Такий комплекс флуоресцює сильніше, ніж інші. При рН<5,5 комплекс утворюється недостатньо тому, що концентрація аніонів реактиву незначна. При значеннях рН>6,5 утворюється комплекс із співвідношенням Al:R=1:2. Цей комплекс має більш інтенсивне забарвлення, але інтенсивність його флуоресценції менша.

Буферний розчин складається з натрій ацетату та оцтової кислоти в молярному співвідношенні 10:1.

Всі розчини необхідно готувати на бідистильованій воді, оскільки звичайна дистильована вода містить сполуки Алюмінію і інших металів. Незалежно від способу приготування необхідно перевірити всі розчини на відсутність сполук Алюмінію реакцією з саліцилаль-*o*-амінофенолом при спостереженні в ультрафіолетовому світлі.

Хід визначення

У стаканчик об'ємом 20-30 см³ вносять 10 см³ досліджуваного розчину, що містить від 0,1 до 1,0мкг Алюмінію, додають 1 см³ буферного розчину (рН=6), 0,25 см³ ацетонового розчину саліцилаль-*o*-амінофенолу (w=0,01%). Через 30-50 хв. переносять розчин із стакана в кювету флуорометра і вимірюють інтенсивність флуоресценції. Первинний і вторинні світлофільтри вибирають виходячи із значень максимумів довжин хвиль збудження і флуоресценції для даного комплексу Алюмінію.

Для побудови калібрувального графіка у стаканчики вносять 1, 2, 4, 6, 8, 10 см³ стандартного розчину солі Алюмінію, в 1 см³ якого міститься 0,1 мкг Al³⁺. Об'єм в усіх стаканчиках доводять бідистильованою водою до 10 см³. Ще в один стаканчик вносять 10 см³ бідистильованої води. А далі проводять операції як і з дослідною пробою.

Будують калібрувальний графік у координатах: вміст Al³⁺ – інтенсивність флуоресценції в умовних одиницях. Інтенсивність флуоресценції калібрувального розчину, що містить 1 мкг Al³⁺, приймають за 100 одиниць.

За калібрувальним графіком знаходять вміст в мкг Al³⁺ в досліджуваному розчині.

Флуоресценція проби з бідистильованою водою повинна бути відсутня, але практично флуорометр показує 5-6 одиниць від 100.

Лабораторна робота 57

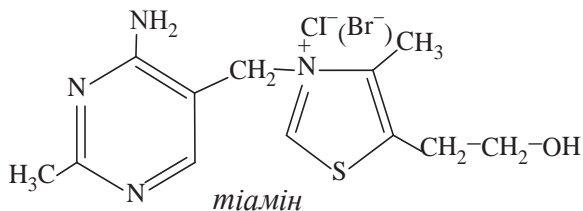
Кількісне визначення тіаміну у фармацевтичному препараті флуорометричним методом

Тіамін (вітамін В₁) є першим вітаміном, відкриття якого започаткувало вітамінологію. Вперше він був виділений з рисових висівок К. Функом у 1912 році. Структура тіаміну, уперше виділенго у кристалічному стані Янсенсом і Віндаусом, була встановлена Вільямсом. Як виявилось, в молекулі цієї речовини є атом Сульфуру, через що цей вітамін дістав назву *тіамін*.

Вітамін В₁ синтезується в багатьох організмах. Особливо багато тіаміну міститься в дріжджах, багато його у висівках злаків. Більшість тканин тварин містять значну кількість тіаміну. Найбільший рівень його виявляється в міокарді, а також у печінці, мозку, легенях, нирках, наднирниках.

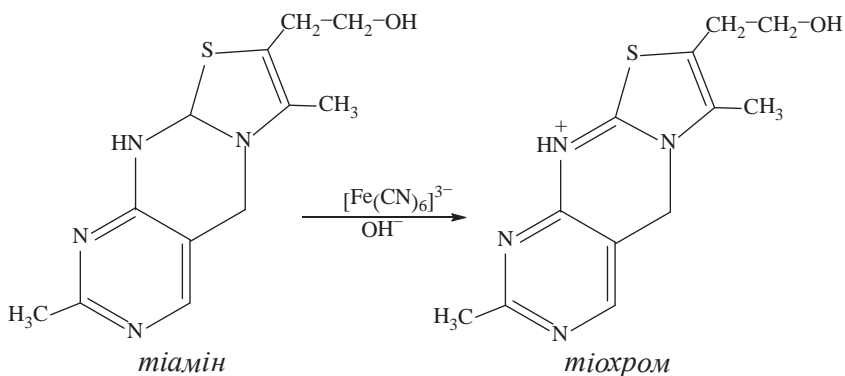
Усі тварини, за винятком жуйних, потребують надходження тіаміну у складі раціону. Частина вітаміну може синтезуватися мікроорганізмами травного тракту.

Вітамін В₁ є похідним тіазолу (4-метил-5-оксіетилтіазолу) і піримідину (2-метил-5-оксиметил-6-амінопіримідину):



Вітамін В₁ – біла кристалічна добре розчинна у воді речовина, гірка на смак, з характерним запахом. Тіамін легко перетворюється в тіохром при дії м'яких окисників. У кислому середовищі тіамін стійкий до нагрівання (до 140°C), у лужному середовищі він руйнується. Вітамін В₁ не руйнується й не окиснюється під дією світла

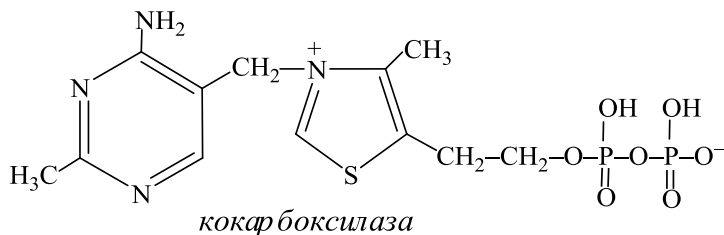
та кисню. Тіольна форма гідролізується і окиснюється в тіохром – флуоресціюючу сполуку, утворення якої із тіаміну при обробці лужним розчином $K_3[Fe(CN)_6]$ становить основу поширеного флуорометричного методу визначення тіаміну:



Тіохром, що утворився, забарвлює розчин у інтенсивно синій колір. В ультрафіолетовому світлі він флуоресціює блакитним світлом. Ця реакція застосовується для ідентифікації гідрогенброміду тіаміну і є фармакопейною.

Установлено, що тіамін має міцні комплекси з білками, деякі з них мають 90 % активності тіаміну.

Для організму важливе значення мають естери тіаміну з фосфатною кислотою. Вітамін B_1 з фосфатною кислотою перетворюється в кокарбоксілазу:



Біологічне значення тіаміну обумовлено його коферментними функціями. Тіамін може фосфорилуватись під дією ферменту тіамін-

пірофосфокінази. Тіаміндифосфат становить 70-90 % усіх фосфатних естерів тіаміну тканин.

Кокарбоксілаза є біологічним каталізатором, що бере участь в декарбоксілюванні піровиноградної кислоти, яка виявляє токсичну дію на нервові клітини, викликаючи поліневрит. Вітамін В₁ бере також участь у процесах водного обміну, має впливи на білковий обмін. Тіаміндифосфат входить до складу більш ніж 30 ферментів.

Тіамін бромід чи хлорид випускається у вигляді порошку, драже чи пігулок, а також у вигляді розчинів в ампулах.

Принцип методу

Визначення ґрунтується на окисненні тіаміну в тіохром, екстракції тіохрому органічним розчинником та інтенсивності флуоресценції тіохрому. Для кількісного визначення тіаміну порівнюють флуоресценцію окиснених стандартних розчинів тіамін хлориду і досліджуваних розчинів на флуорометрі.

Хід визначення

Для дослідження беруть чи кристалічні препарати тіамін хлориду або водні розчини в ампулах, що містять в 1 см³ 1,2 % відповідної солі тіаміну.

Кристалічний досліджуваний фармацевтичний препарат тіаміну хлориду масою близько 10 мг розтирають у ступці, кількісно переносять у мірну колбу на 100 см³, розчиняють у розчині хлоридної кислоти ($c(1/1\text{HCl})=0,01$ моль/дм³). З отриманого розчину відбирають 1 см³ та доводять водою об'єм до 10 см³. В 1 см³ цього розчину міститься приблизно 1 мкг тіаміну.

У ділильну лійку вносять близько 5 см³ досліджуваного розчину тіаміну хлориду, додають рівний об'єм ізобутанолу і струшують протягом двох хвилин. Промитий досліджуваний розчин, тобто нижній шар, зливають у дві пронумеровані сухі ділильні лійки (по 2 см³ у кожен) і додають по 1 см³ розчину NaOH ($w=20\%$).

У першу лійку (дослідну) краплинами додають свіжоприготовлений розчин K₃[Fe(CN)₆] ($w=10\%$), доки забарвлення не зникатиме протягом 30 секунд. Проба, у яку не додавали K₃[Fe(CN)₆], є контрольною (друга лійка). В обидві лійки наливають по 5 см³ дистильованої води, по 10 см³ ізобутанолу й інтенсивно струшують протягом двох хвилин. Нижній шар розчину зливають, верхній – ізобутанольний – збирають у дві сухі пронумеровані пробірки (№ 1 і № 2).

У третю ділильну лійку вносять 1 см³ робочого стандартного розчину тіаміну хлориду (10 мкг в 1 см³) і 1 см³ води, у четверту лійку (контрольну) – 2 см³ дистильованої води. В обидві лійки додають по 1 см³ розчину NaOH (w=20%) і по 10 крапель розчину K₃[Fe(CN)₆] (w=10%), струшують. Потім у кожен лійку додають по 5 см³ води і по 10 см³ ізобутанолу, знову струшують протягом двох хвилин. Нижній шар видаляють, а верхній збирають у дві сухі пронумеровані пробірки (№ 3 і № 4).

У всі чотири пробірки – дослідну, стандартну і дві контрольні – додають для просвітлення розчинів по 2 см³ етанолу.

Порівнюють на флуорометрі інтенсивність флуоресценції досліджуваного розчину й контролю.

Вміст тіаміну хлориду в досліджуваному розчині визначають за формулою:

$$m = \frac{m_1 \cdot (a - b) \cdot V}{v \cdot V_1},$$

де m – маса тіаміну в досліджуваному розчині, мкг;
m₁ – вміст тіаміну в 1 см³ робочого стандартного розчину, мкг;
a – інтенсивність флуоресценції дослідної проби, %;
b – інтенсивність флуоресценції контрольної проби, %;
v – інтенсивність флуоресценції стандартного розчину тіаміну, %;
V – загальний об'єм досліджуваного розчину тіаміну хлориду, см³;
V₁ – об'єм розчину, взятого для дослідження інтенсивності флуоресценції тіохрому, см³.

Далі розраховують масову частку тіаміну хлориду у фармацевтичному препараті:

$$w(\text{тіаміну хлориду}) = \frac{m(\text{визначеного тіаміну хлориду}) \cdot 100}{m(\text{наважки фармацевтичного препарату})} \% .$$

Лабораторна робота 58

Визначення рибофлавіну у розчині флуорометричним методом

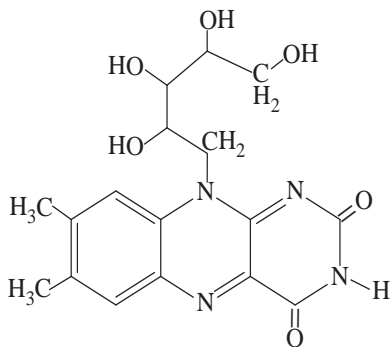
Рибофлавін (вітамін B₂) поширений у всіх тваринних і рослинних тканинах, знаходиться в них як у вільному, так і в комп-

лексі з білками. Великі кількості рибофлавіну містяться в бобових рослинах, печінці, нирках і в серцевому м'язі свавців. Особливо багато рибофлавіну в дріжджах, є він і в молоці та молочних продуктах, яйцях, оболонках злаків.

Рибофлавін – кристалічна речовина жовто-гарячого кольору із специфічним запахом, гірка на смак, погано розчиняється у воді (~100 мг/дм³ при 25°C), не розчиняється в органічних розчинниках, водні розчини флуоресціюють, стійкий до нагрівання (до 125°C), розкладається при ультрафіолетовому опромінюванні на сонці.

Рибофлавін входить до складу коферментів флавінових ферментів.

Визначення рибофлавіну ґрунтується на здатності його окисненої форми до флуоресценції при довжині хвилі збудження 430 нм і випромінюванні 535 нм. Інтенсивність флуоресценції кількісно вимірюється флуорометром.



Рибофлавін (вітамін В₂)

Хід визначення

У кювету флуорометра вносять 10 см³ досліджуваного розчину рибофлавіну і вимірюють інтенсивність флуоресценції. В іншу кювету вносять 10 см³ робочого стандартного розчину рибофлавіну і визначають інтенсивність його флуоресценції.

Для приготування стандартного розчину рибофлавіну 10 мг розтертого в ступці рибофлавіну розчиняють у дистильованій воді

в мірній колбі на 250 см³. 1 см³ такого розчину містить 0,04 мг, або 40 мкг, рибофлавіну. Цей основний розчин може зберігатися протягом місяця на холоді в темряві. З основного розчину безпосередньо перед визначенням кожного разу готують робочий розчин: 1 см³ основного стандартного розчину вносять у мірну колбу на 100 см³ і доводять водою до риски. У 1 см³ робочого розчину міститься 0,4 мкг рибофлавіну.

Після визначення інтенсивності флуоресценції дослідного і стандартного розчинів рибофлавіну в обидві кювети вносять на кінчику шпателя кристалічні NaHCO₃ і Na₂S₂O₄ для гасіння флуоресценції рибофлавіну і знову вимірюють її інтенсивність. При цьому в стандартному розчині флуоресценція повинна гаситися до нуля, але здебільшого до 5-6, а в досліджуваних розчинах залишається флуоресценція, яка обумовлена сторонніми флуоресціюючими речовинами. Гасіння флуоресценції необхідно проводити два рази, оскільки воно відбувається повільно. Для цього до взятих для вимірювання проб повторно додають NaHCO₃ і Na₂S₂O₄ і знову вимірюють флуоресценцію розчинів.

Кількість рибофлавіну в досліджуваному розчині в мкг визначають за градувальним графіком

**Калібрувальний графік
для визначення вмісту рибофлавіну в розчині**

№ проби	Концентрація стандартного розчину рибофлавіну (мкг/см ³)	Показання флуорометра
1	0,40	
2	0,36	
3	0,32	
4	0,28	
5	0,24	
6	0,20	
7	0,16	
8	0,12	
9	0,08	
10	0,04	

4.2. Потенціометричні методи аналізу

Потенціометрія ґрунтується на визначенні електрорушійної сили гальванічного елемента, що складається з індикаторного електрода та електрода порівняння, в залежності від концентрації у розчинні електроліту (активності у розчині електроліту) досліджуваного йона.

Індикаторним називається електрод, потенціал якого залежить від концентрації досліджуваного розчину (активності досліджуваного йона) і визначається за рівнянням Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_+,$$

де E_0 – стандартний електродний потенціал – потенціал електрода відносно розчину, де відповідні йони мають активність, що дорівнює одиниці;

R – універсальна газова постійна, 8,314 Дж/град·моль;

T – абсолютна температура, К;

F – постійна Фарадея, 96491 Кулон/моль-екв;

n – заряд досліджуваного йона;

a_+ – активність досліджуваного йона.

У розведеному розчині замість активностей можна взяти концентрації.

Підставляючи значення R та F , взявши температуру $T=298^\circ\text{K}$ (25°C) і перейшовши до десяткових логарифмів маємо:

$$E = E_0 + \frac{0,0591}{n} \lg a_+$$

Електродом порівняння називається електрод, потенціал якого має постійне значення. Основним електродом порівняння є стандартний водневий електрод, для якого прийнято вважати $E_0=0$ Вольт.

Через складність роботи з водневим електродом його практично не застосовують. Простіше працювати з каломельним електродом порівняння, оскільки його потенціал відносно водневого електрода точно відомий.

Як електрод порівняння можна використовувати хлоросрібний електрод, який складається із срібного дроту, покритого рівномірним шаром AgCl , який вміщений у насичений розчин KCl .

Електроди порівняння є слабо поляризованими, потенціал яких не змінюється під час проведення потенціометричного вимірювання, а зміна електрорушійної сили електродної пари буде залежати лише від потенціалу другого електрода пари – індикаторного електрода.

Індикаторні електроди можуть бути металеві або мембранні. До мембранних йонселективних електродів відносяться скляні, з рідкими, твердими мембранами.

Скляні електроди виготовляють з тонкого літєво-кальці-алюмосилікатного скла у вигляді кульки. Всередині електрода розташований електрод порівняння, занурений у розчин з фіксованим рН. Загальний потенціал скляного електрода складається з трьох потенціалів: потенціалу внутрішнього електрода порівняння, потенціалу асиметрії та потенціалу, обумовленого різницею концентрації H^+ -іонів по обидва боки скляної мембрани. При цьому величини двох перших потенціалів є сталими для певного електрода. Величина третього потенціалу є змінною, оскільки при зануренні скляної мембрани в розчин Na^+ -іони із скла в процесі йонного обміну заміщуються еквівалентною кількістю H^+ -іонів з розчину. Таким чином, скляна мембрана являє собою електрод, який є оборотним стосовно H^+ -іонів і, отже, може бути використаний для вимірювання концентрації H^+ -іонів, тобто рН розчину.

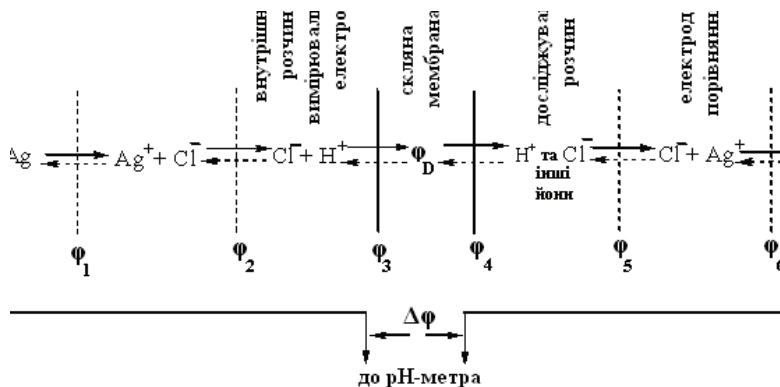


Рис. 5. Схема електрохімічного ланцюга
 ϕ_D – дифузний потенціал; ϕ_4 – описується законом Нернста

Електрорушійна сила ланцюга дорівнює різниці потенціалів електрода порівняння та індикаторного електрода:

$$E_{PC} = E_{пор.} - E_{інд.} + E_D$$

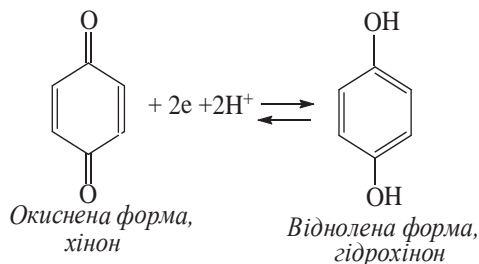
E_D – дифузний потенціал, що виникає на межі розділу двох рідинних фаз електрохімічного ланцюга.

Для сольового містка використовують солі з близькими значеннями рухливості катіона і аніона. Найчастіше це насичений розчин KCl. У такому разі E_D практично дорівнює 0.

Лабораторна робота 59

Визначення рН розчинів потенціометричним методом

рН розчинів можна визначати за допомогою хінгідронного електрода. Цей електрод являє собою платинову платівку, занурену в досліджуваний розчин, що містить хінгідрон. Хінгідрон – це малорозчинна молекулярна сполука хінону і гідрохінону $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$. У розчині хінгідрон розпадається утворюючи оборотну окисно-відновну систему:



Стан рівноваги між окисненою і відновленою формами залежить від концентрації H^+ -іонів у розчині.

Насичений розчин хінгідрону із зануреним в нього платиновим електродом називається хінгідронним електродом. Потенціал такого електрода визначається за рівнянням Нернста:

$$E_x = E_0 + \frac{0,0591}{1} \lg \frac{[C_6H_4O_2][H^+]^2}{[C_6H_4(OH)_2]}$$

У розчинні хінгідрону концентрації хінону і гідрохінону однакові, отже

$$E_x = E_0 + 0,0591 \cdot \lg[H^+] = E_0 - 0,059 \text{ рН}$$

Звідси:

$$\text{рН} = \frac{E_0 - E_{\text{пор.}} - E}{0,0591}$$

Хід визначення

Індикаторний платиновий електрод попередньо обробляють гарячою нітратною кислотою (1:1) і після ополіскування дистильованою водою промивають концентрованою хлоридною кислотою і знову ополіскують дистильованою водою. Досліджуваний розчин об'ємом близько 20 см³ вносять у стаканчик на 50 см³, туди ж за допомогою шпателя додають близько 50 мг хінгідрону, добре перемішують, занурюють платиновий електрод, U-подібну трубочку, наповнену насиченим розчином КСl і закриту з обох кінців тампонами з фільтрувального паперу, одним кінцем занурюють у стаканчик з досліджуваним розчином, а другим – у стаканчик з насиченим розчином КСl, куди занурюють електрод порівняння – насичений каломельний електрод. Потенціал насиченого каломельного електрода КСl_{нас.} | HgCl₂ | Hg становить +0,246 Вольт.

Можна застосовувати і насичений хлоросрібний електрод порівняння КСl_{нас.} | AgCl | Ag, потенціал якого становить +0,201 Вольт.

Обидва електроди-хінгідронний і електрод порівняння підключають до потенціометра і вимірюють електрорушійну силу утвореного гальванічного елемента.

Потенціометричним методом можна визначити суміші слабких кислот і основ або багатоосновних кислот і основ, якщо константи дисоціації їх більше 1·10⁻⁴.

Хінгідронний електрод не можна використовувати для вимірювання рН в лужних розчинах. При рН>9,0 гідрохінон дуже легко окиснюється киснем повітря і розчин зразу стає бурим. В цих умовах показання електрода будуть невірними. Крім того, хінгідронний електрод не можна застосовувати для визначення рН в середовищах сильних окисників чи відновників.

Лабораторна робота 60

***Визначення вмісту у розчині Cu^{2+} -іонів
за допомогою йон-селективних електродів***

Як вже зазначалося, потенціометричний метод ґрунтується на вимірюванні електрохімічного потенціалу зануреного в досліджуваний розчин зворотного електроду. В йонометрії безпосередньо за величиною потенціалу визначають концентрацію йонів у розчині.

Вимірювання потенціометричним методом здійснюється при використанні електродів, які допомагають встановити процес перенесення або розподілення зарядів, що виникають на межі розділу фаз.

При зануренні такого електрода в розчин електроліту, який містить однойменний з металом йон, виникає різниця потенціалів між електродом і розчином, яка залежить від активності йона металу.

Якщо електрод вкрити тонким шаром важкорозчинної сполуки (наприклад $\text{Ag} | \text{AgCl}$), який занурений в розчин з однойменним аніоном, то різниця потенціалів залежатиме від активності відповідного аніона в розчині.

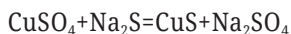
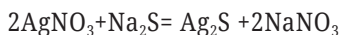
У разі, коли шар важкорозчинної сполуки містить другий катіон, який утворює також важкорозчинну сполуку, але з більшою розчинністю, ніж розчинність сполуки металу електрода (наприклад $\text{Ag} | \text{Ag}_2\text{S} | \text{CuS}$), різниця потенціалів буде залежати від активності другого катіона в розчині. Такі електроди дозволяють селективно визначити будь-який йон за наявності інших йонів у розчині. Їх називають йон-селективними електродами.

Цей вид електродів виготовляється на основі напівпроникності мембран, які характеризуються підвищеною вибірковістю відносно певного типу йонів. Мембрана може бути гомогенною (монокристал, скло) і гетерогенною. У цьому випадку кристалічна речовина міститься в плівці полімеру.

Мембрани на основі сульфідів двозарядних йонів металів для електродів отримують із суміші аргентум сульфіді і сульфіді відповідного металу.

За відсутності промислово виготовлених йон-селективних електродів їх можна виготовити і в умовах хімічної лабораторії.

Для виготовлення мініатюрних йон-селективних до Cu^{2+} сенсорів спочатку синтезується електродно-активна речовина – Ag_2S , CuS :



Утворений осад Ag_2S відфільтровують і промивають ацетоном. CuS і Ag_2S сушать у сушильній шафі при 110°C , потім їх старанно усереднюють і змішують у співвідношенні $\text{CuS} : \text{Ag}_2\text{S} = 70\% : 30\%$.

За основу електродів можна взяти звичайні медичні голки. Спочатку їх обробляють сумішшю концентрованих хлоридної і нітратної кислот (3:1), промивають дистильованою водою. Для нейтралізації кислот обробляють розчином натрію гідроксиду ($w=10\%$), знову промивають дистильованою водою. Після цього знежирюють поверхню майбутнього електрода в ацетоні.

Спиртовий розчин резольної смоли з полівінілбутиралем змішують з ацетоном у співвідношенні 1:1, до цієї суміші додають подрібнену суміш CuS з Ag_2S . Ретельно перемішують і наносять склянню паличкою на попередньо підготовлену поверхню голки.

Потім проводять полімеризацію. Перші сім діб – на повітрі при кімнатній температурі, а потім – у сушильній шафі. При цьому температуру у шафі піднімають щоденно на 10°C до 150°C . Після полімеризації кінець голки і канюлю ізолюють клеєм із органічного скла (розчин поліметилметакрилату в CCl_4 або CHCl_3).

Для побудови графіка залежності електродної функції електрода $\text{CuS-Ag}_2\text{S}$ від концентрації Cu^{2+} -іонів у розчині готують стандартні розчини $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ з концентрацією Cu^{2+} від $1 \cdot 10^{-1}$ до $1 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³. Вимірювальна система складається з електрода-селектора ($\text{CuS-Ag}_2\text{S}$) і хлоросрібного електрода порівняння.

У хімічний стакан вносять розчин, що містить Cu^{2+} -іони певної концентрації, занурюють йон-селективний до Cu^{2+} електрод, хлоросрібний електрод порівняння. Вимірювання потенціалів здійснюють цифровим рН-метром-мільвольтметром типу рН-637М або іншим мільвольтметром.

На осі ординат калібрувального графіка відкладають $\Delta\phi$ (у мВ), а на осі абсцис – концентрацію у розчині Cu^{2+} -іонів ($-\lg c(\text{Cu}^{2+})$, моль/дм³).

Виготовлені таким способом електроди $\text{CuS-Ag}_2\text{S}$ чутливі до Cu^{2+} -іонів у межах концентрації від $1 \cdot 10^{-1}$ до $1 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³.

Визначення концентрації Cu^{2+} -іонів у досліджуваному розчині виконують так само, як і при побудові калібрувального графіка. Вимірюють $\Delta\varphi$ Cu^{2+} -сенсорного електрода, зануреного в досліджуваний розчин, і за калібрувальним графіком знаходять концентрацію Cu^{2+} -іонів.

4.3. Кондуктометричний аналіз

Кондуктометричні методи аналізу базуються на визначенні електропровідності як водних, так і неводних чи змішаних розчинів електролітів. Електропровідність розчинів електролітів обумовлена рухом йонів в електричному полі. Під дією зовнішнього електричного поля йони рухаються до певного електрода. Величина електропровідності L обернена електричному опору R :

$$L = \frac{1}{R} \text{ Ом}^{-1},$$

Одиниця опору – Ом, а одиниця електропровідності – обернений Ом (Ом^{-1}), який називається сименс (См). Отже, $1 \text{ См} = 1 \text{ Ом}^{-1}$.

Рухаючись в електричному полі, йони зазнають гальмування з боку молекул розчинника та йонів протилежного знаку заряду, що оточують даний йон – так званої «йонної атмосфери». Наявність йонної атмосфери зумовлює електрофоретичний та релаксаційний ефекти. Електрофоретичний ефект обумовлений тим, що даний йон рухається в електричному полі до одного електрода, а його йонна атмосфера – в протилежному напрямку. Результатом такої гальмуючої дії є опір розчину електроліту R , який на відстані l між електродами та перерізом S визначається з формулою:

$$R = \rho \frac{l}{S},$$

де ρ – питомий опір – дорівнює опору куба розчину електроліту з довжиною ребра $l=1 \text{ см}$.

Величина, обернена питомому опору, називається питомою електропровідністю κ :

$$\kappa = 1/\rho \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \text{ або } \text{См} \cdot \text{см}^{-1},$$

де κ – питома електропровідність 1 см³ розчину електроліту, що знаходиться між електродами, розташованими на відстані 1 см, з площею кожного з электродів по 1 см² при напрузі електричного поля в 1 В/см:

$$\kappa = \alpha \cdot c \cdot F (Z_+ \cdot U_+ + Z_- \cdot U_-),$$

де α – ступінь дисоціації електроліту;
 c – концентрація електроліту, моль/см³;
 F – число Фрадея (~ 96500Кл);
 U_+ , U_- – рухливість катіонів і аніонів;
 Z_+ , Z_- – заряди катіонів і аніонів.

Питома електропровідність розчину електроліту κ зростає із збільшенням концентрації електроліту до певної межі, а потім знижується, що обумовлюється зменшенням рухливості йонів при збільшенні їхньої концентрації в розчині і впливу «йонної атмосфери» навколо кожного йона, що впливає на його рухливість в електричному полі.

Для характеристики електропровідності розчину електроліту зручніше користуватись його еквівалентною електропровідністю λ , розмірність якої См · см²/моль-екв. Це електропровідність шару електроліту товщиною 1 см, який знаходиться між електродами такої площі, щоб у об'ємі цього розчину між електродами містилося 1 моль-еквівалент розчиненої речовини.

Питома і еквівалентна електропровідності зв'язані між собою:

$$\lambda = \kappa \cdot 1000/c = \kappa \cdot V,$$

де c – молярна концентрація еквівалента електроліту, моль/дм³;
 V – об'єм розчину, в якому знаходиться 1 моль-екв. речовини, см³.

Молярна електропровідність розчину збільшується з розведенням розчину і досягає максимуму при нескінченному розведенні λ_∞ . Її ще називають граничною електропровідністю. Гранична електропровідність залежить від природи електроліту, температури і дорівнює сумі граничних молярних електропровідностей катіонів та аніонів:

$$\lambda_\infty = \lambda_\infty^+ + \lambda_\infty^- \text{ (закон незалежності руху йонів Ф. Кольрауша)}$$

Граничні електропровідності (рухливості) більшості катіонів та аніонів знаходяться в межах 40-80 См · см²/моль-екв і тільки йони Н⁺ та ОН⁻ мають аномальні значення рухливостей

(H^+ – 349,8 $См \cdot см^2/моль\text{-екв}$; $ОН^-$ – 198,3 $См \cdot м^2/моль\text{-екв}$.), що обумовлено так званним «естафетним» механізмом переміщення цих йонів в електричному полі за участі молекул H_2O .

Знаючи молярні електропровідності катіонів та аніонів, що будуть у розчині в точці еквівалентності при титруванні, можна в кондуктометрії передбачати значення питомої електропровідності досліджуваної системи у цій точці.

Кондуктометричні дослідження включають пряму кондуктометрію та кондуктометричне титрування.

У прямій кондуктометрії вимірюється питома електропровідність κ розчинів електролітів, які вміщені в кондуктометричні комірки. У цих комірках є два електрода, найчастіше платинових. Хоча для визначення вмісту у розчині не агресивних речовин, наприклад, солей у природній воді, можна застосовувати і графітові електроди.

Кондуктометричні комірки бувають наливного типу, коли електроди зафіксовані у скляній кондуктометричній комірці, та комірки занурювального типу, коли електроди занурюються в досліджуваний розчин.

При проходженні електричного струму крізь розчин електроліту у певних межах концентрацій спостерігається прямо пропорційна залежність між питомою електропровідністю κ і концентрацією електроліту, що й застосовується для кількісного аналізу даного електроліту.

Проте треба мати на увазі, що питома електропровідність розчину обумовлена не тільки рухом йонів даної речовини, а також всіма іншими йонами, що є в розчині.

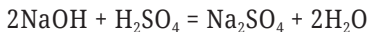
У прямій кондуктометрії застосовують струм змінної частоти від 50 Гц до 10 кГц. Застосування змінного струму унеможливорює поляризацію електродів.

Пряму кондуктометрію застосовують для визначення солоності природних вод, для оцінки чистоти розчинників, для визначення констант дисоціації слабких електролітів, констант стійкості комплексних йонів, розчинності малорозчинних електролітів.

Кондуктометричне титрування базується на визначенні кінцевої точки титрування за зміною електропровідності розчину, що титрується. У кондуктометричному титруванні застосовують різноманітні реакції: нейтралізації, окисно-відновні, комплексоутворення, осадження.

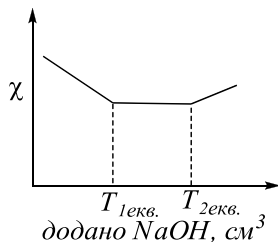
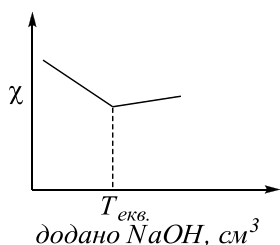
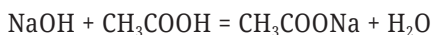
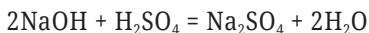
У міру додавання титранту електропровідність системи змінюється, що й фіксується графічно в координатах κ -V доданого титранту. Отримують графік кондуктометричного титрування.

Якщо тирується однокомпонентна система, то на графіку титрування буде один перегин. Наприклад, розчин H_2SO_4 титрується розчином NaOH :



На початку титрування питома електропровідність розчину буде великою за рахунок дуже великої рухливості гідроген-іонів. У міру додавання титранту електропровідність буде зменшуватися і в точці еквівалентності електропровідність буде обумовлюватись рухливістю йонів Na^+ та SO_4^{2-} . При додаванні понад еквівалентної краплі титранту NaOH електропровідність вже буде обумовлюватись рухливістю йонів Na^+ , SO_4^{2-} , OH^- . Оскільки рухливість гідроксид-іонів аномально висока, електропровідність системи буде помітно зростати.

При тируванні розчином лугу, наприклад, двокомпонентної системи, що складається з сильної кислоти (H_2SO_4) та слабкої кислоти (CH_3COOH) на графіку кондуктометричного титрування буде два перегини: один при нейтралізації сульфатної кислоти, другий – ацетатної кислоти.



У другій точці еквівалентності електропровідність розчину обумовлена йонами Na^+ , SO_4^{2-} , CH_3COO^- .

($\lambda_\infty \text{Na}^+ = 50,1 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль-екв}$; $\lambda_\infty(1/2\text{SO}_4^{2-}) = 80,0 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль-екв}$; $\lambda_\infty(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 40,9 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль-екв}$).

Кондуктометричне титрування може бути як із застосуванням змінного струму низької частоти (50-10000 Гц), так і змінного струму високої частоти (від 1 МГц до 100 МГц). Відповідна частота змінного струму задається генераторами змінної частоти. У низькочастотній кондуктометрії можна застосовувати змінний струм промислової частоти (50 Гц), проте кращими будуть результати при застосуванні частоти в декілька кілогерц.

Для отримання відтворюваних результатів кондуктометричного титрування необхідно враховувати залежність питомої електропровідності κ від констант дисоціації всіх компонентів системи, що беруть участь у хімічній реакції, константи дисоціації розчинника, рухливості йонів, йонної сили розчину та ін.

Перевагами низькочастотного кондуктометричного титрування є:

- можливість диференційованого титрування кислот або основ;
- титрування забарвлених або каламутних систем;
- титрування солей, які слабко гідролізуються;
- висока чутливість (до 10^{-4} моль/дм³);
- достатньо висока точність (відносна похибка титрування в межах 2%).

Високочастотне кондуктометричне титрування базується на вимірюванні питомої електропровідності κ досліджуваного розчину у залежності від концентрації електроліту із застосуванням змінного струму високої частоти. Високочастотне титрування – це безконтактне титрування. Електроди не мають контакту з досліджуваним електролітом, розміщені на зовнішній поверхні кондуктометричної комірки.

При підвищенні частоти зовнішнього електричного поля електропровідність розчинів електролітів збільшується (ефект Дебая-Фалькенгагена). При цьому зменшується амплітуда коливання йонів у полі змінного струму високої частоти, період коливання йонів стає співрозмірним з часом релаксації йонної атмосфери. При цьому гальмуючий релаксаційний ефект знімається. Поле високої частоти викликає деформаційну та орієнтаційну поляризацію молекули. У результаті деформації молекули в полі високої частоти вона стає полярною, а якщо вже була полярною – орієнтується при цьому в електричному полі. При цьому виникають короточасні струми, що змінюють електропровідність, діелектричні властивості та магнітну проникність розчину.

Високочастотне титрування має більшу чутливість, ніж низькочастотне. Перевагою високочастотного титрування є те, що електроди не контактують з досліджуванним розчином; вони розташовані на зовнішній стороні скляної посудини, тому електроди не поляризуються, не взаємодіють хімічно з компонентами розчину, можуть бути виготовлені з будь-якого металу. За цим методом можна визначати агресивні розчини, пасти, емульсії.

Форма графіку високочастотного кондуктометричного титрування залежить від частоти прикладеного електричного поля, концентрацій досліджуваного розчину електроліту та титранту, типу кондуктометричної комірки.

Метод дозволяє визначати розчини електролітів до концентрацій 10^{-5} моль/дм³; відносна похибка – 2%.

Вимірювання електропровідності чи опору досліджуваного розчину при низькочастотній кондуктометрії проводять у кондуктометричних комірці, що являє собою скляну посудину з вмонтованими в ній пластинчастими платиновими електродами, які перед кондуктометричними вимірюваннями платинують – наносять гальванічним способом на електроди тонкий шар платини товщиною 1-5 мкм для забезпечення постійності контактної електропровідності. Для цього електролітичну комірку заповнюють розчином платинохлоридної кислоти ($w(\text{H}_2[\text{PtCl}_6]) = 3\%$) та розчином $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ($w=0,02-0,03\%$) до повного заглиблення електродів і пропускають постійний струм густиною 20-30 мкА/см², змінюючи його напрямок через кожну хвилину. Платинування продовжують близько 10 хв, після чого електроди промивають дистильованою водою.

Конструкція кондуктометричної комірки повинна відповідати інтервалу вимірюваних електропровідностей, а константа комірки при вимірюваннях повинна залишатись сталою. Константа комірки K визначається площею електродів S (см²), відстанню між ними l (см) і залежить від форми посудини та об'єму розчину:

$$K = \frac{l}{S} \text{ см}^{-1}$$

Найбільш прийнятним електролітом для вимірювання константи кондуктометричної комірки є розчин KCl , оскільки рухливості йонів K^+ та Cl^- мають близькі значення. Для вимірювання константи комірки застосовують стандартні розчини KCl

з відомими значеннями електропровідності при різних температурах. Вимірюють опір R комірки, яка заповнена розчином KCl , використовують табличне значення питомої електропровідності κ і обчислюють константу комірки K за формулою:

$$K = \kappa \cdot R.$$

Визначення питомої електропровідності κ водних розчинів KCl при різних температурах

Концентрація розчину KCl , моль/дм ³	κ , См/см при різних значеннях температури, °С				
	5	10	15	20	25
1,000	0,07414	0,08319	0,09252	0,10207	0,11180
0,1000	0,00822	0,00933	0,01048	0,01167	0,01288
0,0100	0,00090	0,00102	0,00115	0,00128	0,00141

Для визначення константи кондуктометричної комірки в неї вносять піпеткою 15-20 см³ стандартного розчину KCl ($c(^{1/1}KCl) = 0,01$ моль/дм³), термостатують і вимірюють опір R розчину. Потім промивають комірку, заповнюють стандартним розчином KCl ($c(^{1/1}KCl) = 0,1$ моль/дм³), термостатують і вимірюють опір R розчину. Розраховують константу комірки K для обох розчинів за формулою:

$$K = \kappa \cdot R$$

і знаходять середню величину. Значення κ для розчинів KCl при різних концентраціях і температурах беруть з наведеної вище таблиці.

Для вимірювання питомої електропровідності досліджуваного розчину κ у кондуктометричну комірку вносять 15-20 см³ цього розчину, термостатують і вимірюють значення κ' , що зафіксовано в експерименті. Істинне значення κ розраховують за формулою:

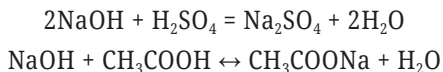
$$\kappa = K \cdot \kappa'$$

Лабораторна робота 61

Визначення вмісту сульфатної та оцтової кислот у суміші методом низькочастотного кондуктометричного титрування

Кращим варіантом навчальної лабораторної роботи у цьому методі є дослідження суміші сильної сульфатної кислоти і слабкої ацетатної, оскільки у такому випадку будуть мати місце різкі перегини на графіку кондуктометричного титрування, на електродах не будуть виділятися газоподібні продукти, електроди не будуть поляризуватись.

При титруванні суміші сильної та слабкої кислот на графіку кондуктометричного титрування спостерігається два перегини: перший відповідає точці еквівалентності при титруванні розчином лугу сильної сульфатної кислоти, а другий – точці еквівалентності при титруванні розчином лугу слабкої оцтової кислоти:



Це пов'язано з тим, що відбувається послідовне титрування суміші.

Хід визначення

Досліджувану суміш сульфатної та ацетатної кислот вносять у мірну колбу на 100 см³, додають дистильовану воду до мітки колби, ретельно перемішують. З отриманого розчину відбирають аліквотну частину точно 20 см³ цього розчину, переносять у кондуктометричну комірку і титрують стандартним титрованим розчином натрій гідроксиду ($c^{1/4}\text{NaOH} = 0,1$ моль/дм³), додаючи розчин титранту по 0,5 см³. Розчин, що титрується, необхідно перемішувати магнітною мішалкою. Вимірюють електропровідність розчину після додавання кожної порції титранту. Результати вимірювань вносять у таблицю.

За отриманими даними будують графік кондуктометричного титрування в координатах: χ -Vтитранту. За графіком визначають точки еквівалентності при титруванні сульфатної кислоти та ацетатної кислоти.

Результати кондуктометричних вимірювань

Vтитранту	R	L=1/R	A=(V ₀ +V)/V ₀	L'=A·L	κ = KL' = KA/R

де А – поправочний коефіцієнт на розбавлення розчину в процесі титрування;

V₀ – об'єм досліджуваного розчину, см³;

V – об'єм доданого титранту, см³;

L' – електропровідність розчину, що приведена до первинного об'єму, См/см;

K – константа кондуктометричної комірки, см⁻¹;

κ – питома електропровідність розчину, См/см.

Розрахунки за даними кондуктометричного титрування

$$c(^{1/2}\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4(\text{p})) = c(^{1/1}\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}(\text{p}))$$

$$n(^{1/2}\text{H}_2\text{SO}_4) = n(^{1/1}\text{NaOH})$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{c(^{1/1}\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}(\text{p})) \cdot M(^{1/2}\text{H}_2\text{SO}_4)}{1000} \text{ г}$$

V(NaOH(p)) – об'єм розчину титранту, що був витрачений для досягнення точки еквівалентності при титруванні сульфатної кислоти.

$$c(^{1/1}\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COOH}(\text{p})) = c(^{1/1}\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}(\text{p}))$$

$$n(^{1/1}\text{CH}_3\text{COOH}) = n(^{1/1}\text{NaOH})$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{c(^{1/1}\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}(\text{p})) \cdot M(^{1/1}\text{CH}_3\text{COOH})}{1000} \text{ г}$$

V(NaOH(p)) – об'єм розчину титранту, що був витрачений для досягнення точки еквівалентності при титруванні ацетатної кислоти. На графіку титрування – це проміжок між першою та другою точками еквівалентності.

4.4. Кулонометричний аналіз

Кулонометричний аналіз заснований на тому, що проводять електроліз досліджуваного розчину речовини, вимірюючи при цьому кількість електрики, яка витрачається на електрохімічне окиснення чи відновлення досліджуваних йонів. Масу речовини, що виділяється на електроді, визначають за законом Фарадея для електролізу:

$$m(X) = \frac{M(X) \cdot I \cdot t}{n \cdot F},$$

де $m(X)$ – маса йона, який розрядився на електроді, г;

$M(X)$ – молярна маса досліджуваного йона, г/моль;

I – сила струму у процесі електролізу, А;

t – час електролізу, с;

n – кількість електронів, що бере участь в електрохімічному окисненні-відновленні;

F – число Фарадея, 96500 Кулонів.

Кулонометричний метод аналізу надзвичайно чутливий. Якщо, наприклад, відновлювати йони Ni^{2+} протягом 20 хвилин струмом в $1 \cdot 10^{-6}$ А, то можна визначити масу нікелю, яка виділиться на катоді:

$$m(Ni) = \frac{58,7 \text{ г/моль} \cdot 1 \cdot 10^{-6} \text{ А} \cdot 20 \cdot 60}{2 \cdot 96500} \approx 3,6 \cdot 10^{-7} \text{ г}$$

або менше 1 мікрограма речовини.

Є мікроамперметри, які можуть вимірювати ще менші величини струму. Тому кулонометричним методом можна визначити ультрамікрокількості речовини.

При кулонометричних визначеннях необхідно створити такі умови електролізу, щоб струм витрачався тільки на основну електрохімічну реакцію, щоб повністю були усунуті побічні процеси, що протікають із використанням струму. Також необхідно строго регулювати зовнішню напругу, яка повинна забезпечити електроліз досліджуваної речовини і в той же час бути недостатньою для перебігу побічних електрохімічних реакцій. Необхідно також уникати електрохімічного розкладання води. У кулонометрії важливо точно встановити момент, коли окиснення чи відновлення досліджуваної речовини практично повністю закінчено.

Момент кількісного завершення даної електрохімічної реакції визначається різними методами: за допомогою кольорових індикаторів, потенціометричним чи амперометричним методами.

Метод встановлення точки еквівалентності при кулонометричному титруванні за участю кольорових індикаторів полягає в тому, що в розчин вноситься реактив, який дає з досліджуваною речовиною забарвлений продукт. Тоді закінчення електролізу буде помітне зникненням характерного забарвлення розчину. Так, визначаючи хромати, застосовують окисно-відновний індикатор фенілантранілової кислоти. У середовищі $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ окиснена форма фенілантранілової кислоти має фіолетове забарвлення. Коли всі дихромат-іони будуть відновлені у процесі електрохімічної реакції, тоді буде відновлюватись фенілантранілова кислота, відновлена форма якої безбарвна. Забарвлення розчину після досягнення точки еквівалентності зникає.

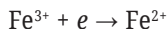
Сутність потенціометричного визначення кінця кулонометричного титрування полягає в тому, що в досліджуваній розчин занурюють електрод, потенціал якого залежить від концентрації одного з реагуючих компонентів. Під час електролізу вимірюють потенціал цього електрода, включеного в окремий ланцюг. В кінці електролізу потенціал індикаторного електрода різко змінюється; в цей момент електроліз припиняють.

Лабораторна робота 62

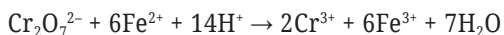
Кількісне визначення дихромат-іонів у розчині методом кулонометричного титрування

Кулонометричне титрування дихромат-іонів можна здійснювати електролітично генерованими йонами Fe^{2+} .

Електроліз проводять при постійній силі струму. При незначній кількості в розчині йонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ на катоді відбувається електрохімічне відновлення внесених в розчин йонів Fe^{3+} :



Йони Fe^{2+} одразу ж реагують з йонами $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, відновлюючи їх:



Отже, йони Fe^{2+} починають накопичуватись у розчині тільки після того, як весь дихромат відновиться. Момент повного відновлення дихромат-іонів можна встановити за допомогою феніллантранілової кислоти. Схема пристрою для кулонометричного титрування наведена на рисунку 3.

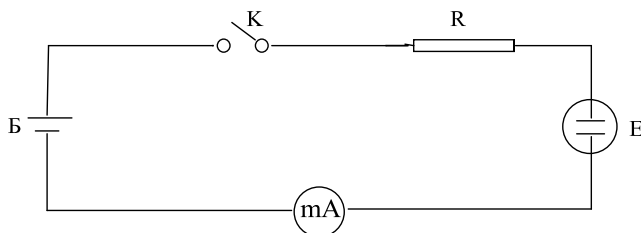


Рис. 6. Схема пристрою для кулонометричного титрування
 Б – джерело постійного струму; R – резистор; mA – міліамперметр;
 Е – електролізер; К – ключ

Електролізер (рис. 4) являє собою стакан з укріпленими в ньому двома платиновими електродами у вигляді пластинок. Платиновий анод вміщують у розчин калій сульфату ($w=5\%$), який знаходиться у посудині з пористим дном, що забезпечує анодний і катодний розчини від змішування. Платиновий катод занурюють безпосередньо в досліджуваний розчин.

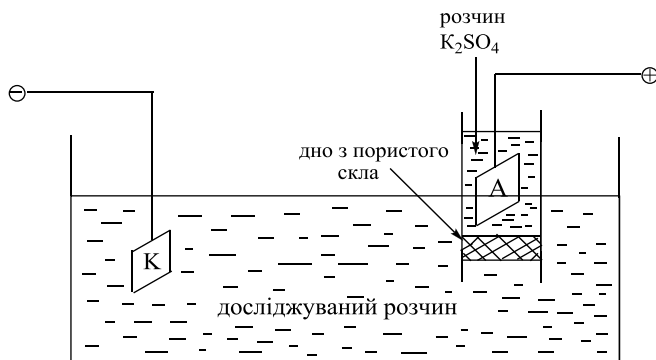


Рис. 7. Схема електролізера

Хід визначення

У стакан для титрування вносять 2-15 см³ досліджуваного розчину калій дихромату ($c(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7)=0,001$ моль/дм³), 12 см³ розчину сульфатної кислоти ($c(\frac{1}{2}H_2SO_4)=18,0$ моль/дм³), 10 см³ розчину фосфатної кислоти ($w=85\%$), 5 см³ розчину залізоамонійного галууну ($c(\frac{1}{1}NH_4Fe(SO_4)_2)=0,6$ моль/дм³) та 3-4 краплини розчину фенілантранілової кислоти ($w=1\%$). Фіолетовий розчин у стакані розводять дистильованою водою так, щоб катод покритися розчином. Закріплюють у досліджуваному розчині посудину з пористим дном. Такою посудиною може бути, наприклад, фільтр Шотта з перетинкою з пористого скла. У цю посудину вносять розчин калій сульфату ($w=5\%$) і опускають туди платиновий анод. Рівень розчину калій сульфату повинен бути вище рівня розчину в стакані. Пориста перетинка перешкоджає змішуванню катодного і анодного розчинів та попереджає можливе окиснення генерованих іонів Fe^{2+} киснем, що виділяється на аноді у процесі електролізу. Стакан встановлюють на магнітну мішалку. Вмикають струм і одночасно включають секундомір. Відмічають силу струму на міліамперметрі при заданому значенні прикладеної напруги.

Електроліз ведуть до зникнення фіолетового забарвлення розчину і одразу ж зупиняють секундомір та повторно записують показання міліамперметра.

Результати аналізу розраховують за формулою:

$$m(Cr_2O_7^{2-}) = \frac{M(Cr_2O_7^{2-}) \cdot I \cdot t}{2 \cdot 3 \cdot 96500} \text{ г}$$

4.5. Хроматографічні методи аналізу

Групу речовин, що мають подібні хімічні властивості, практично не можливо розділити за допомогою хімічних реакцій, оскільки для цього не існує специфічних реагентів. Для розділення подібних речовин застосовують фізико-хімічні методи, які ґрунтуються на розчинності речовин у різних розчинниках, адсорбції, йонному обміні та інші.

Хроматографія була введена російським ботаніком М.С. Цветом у 1903 році для розділення суміші рослинних пігментів. Цвет застосував адсорбційний метод хроматографії, який полягає у тому, що при пропусканні будь-якого розчину крізь високу та порівняно вузьку колонку, наповнену адсорбентом, речовини поглинаються залежно від ступеня їх адсорбованості у певній послідовності і в той же час оборотно.

Отриману хроматограму проявляють, пропускаючи крізь неї деяку кількість розчинника, як правило, того ж, у якому були розчинені досліджувані речовини. Для кожного компонента суміші у цій двофазній системі характерна рівновага, завдяки чому на стовбці адсорбенту утворюються горизонтальні зони певної висоти, які переміщуються вниз, вздовж колонки, по шляху руху проявляючої рідини зі швидкістю, яка залежить від здатності даної речовини поглинатися адсорбентом, що міститься у колонці. Оскільки здатність адсорбуватися у різних речовин різна, то зони більш-менш чітко відділяються одна від іншої.

Є багато видів хроматографії. За принципом фракціонування та фізико-хімічної взаємодії адсорбенту та речовин розрізняють адсорбційну хроматографію на колонці чи в тонкому шарі, розподільну хроматографію на папері чи в тонкому шарі, газорідинну хроматографію, молекулярно-ситову хроматографію, йонообмінну хроматографію на колонці та на папері та інші.

Будь-яка хроматографічна система базується на розподілі компонентів між двома фазами, з яких одна нерухома з великою поверхнею, а друга переміщується відносно першої. Як нерухома фаза використовується тверда речовина або рідина, що наноситься на твердий носій чи поглинається твердим носієм. Компоненти, що розділяються, разом з рухомою фазою (рідиною або газом) проходять крізь нерухому.

Речовини в суміші можуть розділитися за рахунок встановлення рівноважного розподілу між нерухомою рідкою та рухомою рідкою фазами (протиточне розподілення, паперова хроматографія) або між нерухомою рідкою та рухомою газовою фазами (газорідинна хроматографія); адсорбційної рівноваги між нерухомою твердою та рухомою рідкою фазами (адсорбційна хроматографія); йонообмінної рівноваги між йонообмінною смолою (нерухома фаза) та електролітом (рухома фаза) (йонообмінна хроматографія); рівноваги між рідкими

фазами на внутрішній та зовнішній поверхні пористої структури (гель) (молекулярно-ситова хроматографія).

Як вже зазначалось, у методі адсорбційної хроматографії розділення речовин базується на різниці ступеня адсорбції певних речовин адсорбентом та розчинності їх у відповідному розчиннику.

При адсорбції взаємне протягування молекул адсорбенту та речовини, яка адсорбується, обумовлене не валентними зв'язками, а відбувається за рахунок водневих зв'язків, сил міжмолекулярної взаємодії. На поверхні адсорбенту є багато центрів зв'язування молекул чи йонів речовин, що адсорбуються. Такі центри зв'язування здатні фіксувати молекули розчинених речовин, причому кожна активна ділянка може взаємодіяти тільки з однією молекулою речовини чи йоном, які адсорбуються. Після утворення мономолекулярного шару адсорбованої речовини на поверхні адсорбенту швидкість адсорбції буде пропорційною концентрації речовини та частки незайнятих активних ділянок. Між процесами адсорбції та десорбції встановлюється рівновага, яка описується ізотермами адсорбції.

Чим міцніше зв'язування речовини на поверхні адсорбенту, тим повільніше рухається речовина вздовж колонки, наповненої адсорбентом. Ізотерма адсорбції характерна для молекул конкретної речовини, що адсорбується, і адсорбенту.

В адсорбційній хроматографії як адсорбенти використовуються полярні речовини – оксиди Алюмінію, Магнію, Кальцію, Феруму(III), магній сульфат та карбонат, кальцій гідроксид, вуглеводи та інші, а також неполярні – активоване вугілля, деякі смоли. На полярних адсорбентах енергія адсорбції тим більша, чим більша полярність або ненасиченість речовини, що адсорбується, а на неполярних адсорбентах енергія адсорбції зростає зі збільшенням розмірів молекул речовини, що адсорбується. Відповідно до енергії адсорбції й одержують окремі фракції з колонки.

В адсорбційній хроматографії для розділення речовин в нейтральних та лужних розчинах частіше застосовують активований алюміній оксид як адсорбент, а для розділення речовин в кислих розчинах як адсорбент застосовують здебільшого силікагель.

Суміш полярних речовин, що розділяються, краще вносити в малополярний розчинник, а промивати колонку розчинником з високою полярністю.

Розчинник повинен добре розчиняти всі компоненти суміші, які треба розділити, мінімально адсорбуватися на поверхні адсорбенту, не вступати у хімічні реакції з речовинами, які розділяються, а також з адсорбентом.

Колонка для адсорбційної хроматографії являє собою скляну трубку з відтягнутим нижнім кінцем або бюретку завдовжки 20-30 см та діаметром 8-12 мм. Для попередження висипання адсорбенту у нижню частину колонки вміщують невеликий тампон із скловати. Колонка заповнюється суспензією адсорбенту у тому розчиннику, який буде використаний для хроматографування. Після заповнення колонки адсорбентом зверху твердої фази вміщують невеликий тампон із скловати для попередження змучування адсорбенту.

На нерухому фазу наноситься невеликий об'єм розчину суміші речовин, які треба розділити, так, щоб розчин пройшов у верхній шар адсорбенту. Цей прийом називається завантаженням колонки. Якщо швидкість проходження розчинника по колонці дуже мала, то колонку прилаштовують до колби Бунзена та створюють розрідження у колбі за допомогою вакуум-насоса.

При проходженні крізь колонку розчинника (рухомої фази) хроматограма проявляється, тобто у процесі елюювання колонки відбувається розділення суміші речовин. Рідина, яка виходить з колонки (елюат) збирається у вигляді окремих фракцій. Потім кожна фракція досліджується хімічними, фізико-хімічними методами для виявлення її якісного та кількісного складу.

Розподільна хроматографія базується на різниці коефіцієнтів розподілення компонентів досліджуваної суміші між двома рідкими фазами, які взаємно не змішуються, причому одна фаза є нерухомою і знаходиться в порах твердого носія, який має також адсорбційні властивості.

Розподільна хроматографія ґрунтується на законі розподілення Нернста, згідно з яким *відношення концентрацій речовини у двох рідких фазах, які взаємно не змішуються, є величиною сталою для даної речовини і даної системи рідких фаз:*

$$K = \frac{c_1}{c_2},$$

де c_1 і c_2 – концентрації речовини в першій і другій фазах.

Для закріплення одної з рідких фаз у розподільній хроматографії застосовують різні носії: крохмаль, алюміній оксид, силікагель, целюлозу, спеціальний хроматографічний папір. Розподільна хроматографія може бути колонковою, якщо носій вміщується в колонку, зверху наноситься суміш речовин, які потрібно розділити, і проявлення хроматограми здійснюється відповідним розчинником зверху вниз; може бути тонкошаровою, паперовою. В останньому випадку носієм є спеціальний хроматографічний папір. Він являє собою особливий фільтрувальний папір, який не містить забруднюючих домішок і практично складається з чистої целюлози. Целюлозні волокна в ньому не перетинаються, цей папір має рівномірну товщину по всій довжині. Хроматографічний папір може мати різну щільність, і внаслідок цього переміщення речовин на таких хроматограмах відбувається з різною швидкістю: чим щільніший папір, тим швидкість проявлення хроматограми менша.

Розглянемо суть хроматографії з паперовим носієм. Зануримо кінець смужки хроматографічного паперу в систему, наприклад «бутанол-вода». Бутанол погано розчиняється у воді, а вода в бутанолі. Отже, це система з двох рідких фаз, які взаємно не змішуються. Целюлоза має більшу спорідненість до води, ніж до бутанолу. Вода підніметься по капілярах паперу і змочуватиме смужку, далі, просякнувши хроматографічний папір, вона переходить у нерухому фазу, а крапельки бутанолу рухаються по поверхні змоченого водою паперу. Нанесемо на папір в одній точці суміш речовин вище рівня рідини. Точка або смужка нанесення на хроматограму речовин називається стартовою.

Піднімаючись по хроматограмі вгору, крапелька бутанолу доходить до стартової точки, у якій є нерухома крапелька води і міститься суміш речовин, які треба розділити. У цій точці відбувається акт розподілення речовин між водою і бутанолом відповідно до закону розподілення Нернста. Далі бутанольна крапля переміщується по хроматограмі вгору і відбувається розподілення між бутанольною краплею і новою нерухомою краплею чистої води, у яку переходять суміш речовин, перенесених бутанольною краплею. Бутанольна крапля переміщується ще вище і відбувається розподілення між бутанольною краплею, що переносить суміш речовин, і новою чистою нерухомою краплею води.

Отже, рухаючись уздовж хроматограми (проявлення хроматограми), бутанольна крапля переносить речовини. При цьому бута-

нольна фаза відносно збагачується тими речовинами, які мають більшу спорідненість до бутанолу, а ті, що мають меншу спорідненість, переходять у точки з водною фазою. Відбувається розподілення речовин на хроматограмі.

Таким чином, смужку паперу можна розглядати як систему з дуже великою кількістю точок, у яких відбувається акт розподілення. І чим більше таких актів, тим краще розділення речовин.

Для даного прикладу, чим більше речовина має спорідненість до води і менше до бутанолу, тим менший шлях пройде вона на хроматограмі від старту. І, навпаки, чим більше вона має спорідненість до бутанолу, і менше до води, тим більший її шлях на хроматограмі.

Передній край речовини на хроматограмі завжди менший, ніж фронт розчинника, тобто шлях, пройдений на хроматограмі розчинником. Якщо б речовина не мала зовсім спорідненості до води (тобто розчинялася б тільки в бутанолі), то на хроматограмі вона йшла б з фронтом розчинника, а якщо б мала спорідненість тільки до води, то лишалася б на старті. Отже, суміш речовин, які розчиняються тільки в одній фазі, розділити хроматографією неможливо.

Розташування речовин на хроматограмі цілком залежить від спорідненості їх до одної і другої фази, тобто від значення константи розподілення.

Таким чином місце речовини на хроматограмі визначається за законом розподілення Нернста. Для графічної характеристики цього закону вводиться величина R_f :

$$R_f = \frac{h_1}{h_2},$$

де h_1 – шлях, пройдений речовиною на хроматограмі;

h_2 – шлях, пройдений розчинником.

R_f – величина стала для даної речовини і даної системи рідких фаз.

Величина R_f завжди менша одиниці, бо речовина на хроматограмі знаходиться попереду розчинника не може.

Для розділення речовин за цим методом емпірично підбирають різноманітні системи рідких фаз, користуючись обов'язковим правилом: речовини, які потрібно розділити, повинні мати

спорідненість до обох рідких фаз. Значення R_f для різних речовин і різних систем рідких фаз зведені у довідниках у таблиці.

Величина R_f хоча і є сталою для даної речовини в даній системі рідких фаз, малоприматна для ідентифікації речовин на хроматограмах.

Положення речовини на хроматограмі залежить не тільки від значення коефіцієнта розподілення її між двома рідкими фазами. Суттєвий вплив мають інші фактори: рівновага в точках розподілення речовин між двома фазами не настає миттєво, і речовини, які мали б більшою мірою перейти у водну фазу, не встигають цього зробити і переносяться краплею органічної речовини далі. Носій, зокрема целюлоза, адсорбує на своїй поверхні речовини і вони затримуються носієм, не маючи змоги далі переноситися згідно з їх поведінкою за законом розподілення. На величину R_f впливає можлива хімічна взаємодія між рідкими фазами, між розчинником і речовинами, що розділяються, між речовинами і носієм. Змінюють значення R_f і домішки, які містяться у речовинах, що розділяються, або на носіїв. Коефіцієнт розподілення набуває різних значень залежно від концентрації при застосуванні полярного розчинника, який сприяє дисоціації речовин, що розділяються. При малій швидкості проявлення хроматограми можлива дифузія речовин на носії та інше.

Для ідентифікації речовин на хроматограмах краще користуватися паралельним із сумішшю проявленням хроматограми з однією речовиною. При цьому на всіх хроматограмах заважаючі фактори будуть однаковими. У даному випадку визначати величину R_f не потрібно. Необхідно прикласти хроматограму з індивідуальною речовиною до хроматограми із сумішшю речовин і за положенням плям визначити речовину.

За технікою виконання паперова хроматографія може бути висхідною, коли проявлення хроматограми відбувається знизу вгору, і нисхідною, коли розчинник рухається згори вниз. В останньому випадку не можна допускати стікання розчинника по хроматограмі, він, як і при висхідному способі проявлення, повинен рухатися по капілярах носія.

Лабораторна робота 63

Розділення суміші барвників кристалічного фіолетового і метиленового синього методом адсорбційної хроматографії на колонці

Хроматографічна колонка являє собою скляну трубку, що має звуження у нижній частині і розширення у вигляді кулі у верхній частині. У звужену частину вміщують невеликий тампон із скловати, щоб носій не висипався з колонки. Запираючий шар не повинен бути високим, інакше затримується проходження рідини з колонки, а крім того деякі барвники сильно адсорбуються скловатою, внаслідок чого ускладнюється розділення речовин.

Для заповнення трубки зважують на технічних терезах 7-10 г алюміній оксиду марки «Для хроматографії», переносять у фарфорову ступку і заливають 10-20 см³ дистильованої води. Після ретельного розтирання і перемішування суспензію переносять у трубку. Вода з колонки стікає повільно і над твердою фазою може бути шар зайвої води. Цю воду можна відсмоктати піпеткою. Невелика кількість алюміній оксиду, що залишається на стінках трубки у верхній частині не впливає на подальший хід роботи. Висота шару алюміній оксиду в колонці не повинна бути меншою, ніж 5 см.

Кількість кожного з барвників, взятих для розділення, повинна бути невеликою, але достатньою для колориметричного визначення. Приблизно це відповідає 10-50мкг барвника в 50-100 см³ кінцевого об'єму елюата. Але пробу для аналізу треба брати у вигляді малої кількості більш концентрованого розчину, а саме 10-50 мкг барвника в об'ємі близько 0,3-0,5 см³. Якщо внести в колонку великий об'єм розведеного досліджуваного розчину, то розділення затруднюється.

Вносити досліджуваний розчин у колонку можна тільки після повного стікання води з верхньої частини стовпця алюміній оксиду. Досліджуваний розчин являє собою суміш барвників кристалічного фіолетового і метиленового синього, масова частка у розчині кожного барвника приблизно 0,002-0,05%. Для аналізу відбирають піпеткою пробу об'ємом 0,3-0,5 см³ і обережно вно-

сять її в колонку, стараючись не змучувати верхній шар стовпця алюміній оксиду (завантаження колонки). Після повного всмоктування досліджуваного розчину верхнім шаром алюміній оксиду обережно, не змучуючи верхнього шару, вносять 0,5-1 см³ дистильованої води. Через 10-20 хвилин обережно, не змучуючи верхній шар алюміній оксиду наповнюють всю колонку водою. Вже через 30-40 хвилин добре видно розділення барвників. Коли забарвлений шар барвника, що йде попереду, наблизиться до нижнього краю колонки, підставляють стакан і збирають в нього розчин, що витікає, до тих пір, доки почне стікати майже безбарвний розчин, а нижній шар у колонці також стане майже безбарвним.

Зібраний елюат барвника переносять у мірну колбу на 25 або 50 см³, доводять водою до риски, перемішують і визначають оптичну густину цього розчину із світлофільтром необхідної довжини хвилі у відповідній до інтенсивності забарвлення кюветі з необхідною довжиною оптичного шляху.

Другий компонент суміші барвників проходить на хроматограмі повільно.

Після видалення з колонки першого компонента вносять у колонку спирт або ацетон. Ці розчинники значно краще розчиняють барвники, тому другий компонент суміші вимивається швидше, ніж при промиванні водою.

Збирають у стакан елюат другого компонента суміші, переносять у мірну колбу на 25-50 см³, доводять відповідним розчинником до риски, перемішують і визначають оптичну густину цього розчину у відповідній кюветі із світлофільтром відповідної довжини хвилі.

Будують калібрувальні графіки для кожного компонента суміші в координатах: оптична густина розчину А – концентрація барвника в розчині.

Для цього готують серії стандартних розчинів кожного компонента суміші, визначають їх оптичні густини. За отриманими точками будують калібрувальні графіки.

За калібрувальними графіками визначають концентрацію кожного барвника в елюатах і розраховують їх маси у розчині, нанесеному на колонку.

Лабораторна робота 64

Розділення суміші амінокислот методом паперової хроматографії

Вирізають смужку хроматографічного паперу довжиною близько 50 см і шириною 2,5-3 см. Довжина хроматограми залежить від висоти хроматографічної камери. При малій довжині хроматограми відстань між плямами речовин буде незначною і це ускладнює ідентифікацію речовин на хроматограмі, а при великій довжині значно зростає час проявлення хроматограми.

Слід звернути увагу на те, щоб целюлозні волокна були спрямовані вздовж смужки хроматографічного паперу. Якщо капіляри будуть розташовані поперек руху розчинника на хроматограмі, то це погіршить розділення речовин. Речовини, що вже розділилися, знову зійдуться в одному місці.

На відстані близько 7 см від краю смужки наносять графітовим олівцем стартову точку. За допомогою мікропіпетки у цю точку в декілька прийомів вносять досліджуваний розчин суміші амінокислот об'ємом 0,01 см³. Після кожного нанесення пляму підсушують. Діаметр стартової плями не повинен перевищувати 5мм. У протилежному разі під час руху по хроматограмі пляма збільшується до таких розмірів, що може не вміститися на смужці. Щоб нанести на старт достатню кількість амінокислот і при цьому діаметр нанесеної плями був незначний, слід зробити 4-5 нанесень.

Після останнього нанесення стартову пляму остаточно висушують. У кінці смужки роблять виріз ножицями, і через цей виріз нанизують хроматограму на скляну паличку.

Хроматографування проводять за низхідним методом, за яким проявлення хроматограми відбувається значно швидше, ніж при висхідному варіанті.

У човник хроматографічної камери наливають систему розчинників «н-бутанол-концентрована оцтова кислота-вода» у співвідношенні 4:1:5, занурюють скляну паличку з нанизаною на неї хроматограмою, камеру закривають притертою кришкою. Відносна герметизація потрібна для того, щоб камера була насичена паром розчинника. Інакше розчинник у процесі проявлення

випаровуватиметься з поверхні хроматограми, а не рухатиметься вздовж хроматограми.

Залишають хроматограму в камері на проявлення протягом близько 10-12 годин. Необхідно стежити за тим, щоб розчинник не дійшов кінця хроматограми і не стікав з неї. Коли розчинник буде на відстані 1-2 см від краю хроматограми, проявлення припиняють, графітовим олівцем відмічають по краях мокрої хроматограми фронт розчинника і поміщають хроматограму у витяжну шафу для повітряного висушування. Після повного висушування хроматограму обробляють ацетоновим розчином нінгідрину ($w=1\%$), дають ацетону випаруватися, потім хроматограму нагрівають при $70-80^{\circ}\text{C}$ у сушильній шафі. На місці розташування амінокислот на хроматограмі з'являються червоно-фіолетові плями продукту взаємодії амінокислот з нінгідрином-барвника Руемана. При реакції з нінгідрином майже всі амінокислоти дають однаково забарвлені сполуки. Тому при розрахунку молярних концентрацій амінокислот стандартом може бути будь-яка амінокислота.

Розраховують величини R_f для кожної плями, вимірюючи відстань від стартової точки до переднього краю плями і роблять попередню ідентифікацію амінокислот.

Значення R_f для деяких амінокислот у системі «н-бутанол – концентрована оцтова кислота – вода» у співвідношенні 4:1:5 представлені у таблиці.

Амінокислота	R_f	Амінокислота	R_f
Аланін	0,28	Валін	0,45
Аргінін	0,10	Лейцин	0,61
Аспарагінова	0,16	Метіонін	0,44
Гістидин	0,10	Треонін	0,17
Лізін	0,08	Триптофан	0,43
Гліцин	0,17	Фенілаланін	0,53
Глутамінова	0,17	Цистеїн	0,05
Серин	0,16		

Як видно з наведених значень R_f , у даній системі розчинників кілька амінокислот мають однакові або майже однакові значення R_f . Отже, на хроматограмі вони знаходитимуться в одній плямі або

в дуже близько розташованих плямах, які накладатимуться одна на одну. Тому для розділення таких речовин слід взяти іншу систему рідких фаз, у якій вони мали б різні значення R_f . Чим більше відрізняються значення R_f , тим краще розділяються речовини.

Для кількісного визначення амінокислот вирізають забарвлені плями і переносять їх в окремі пробірки. У кожену пробірку додають по 4 см³ спиртового розчину нінгідрину (1-3% розчин нінгідрину в 50%-ному етанолі). Пробірки опускають на 10-15 хвилин у стакан з теплою водою. Після вимивання забарвленої сполуки визначають оптичну густина отриманого розчину у кюветах з $t=10$ мм і світлофільтром з $\lambda=460$ нм. Стандартний розчин готують з одної амінокислоти, вносячи певний об'єм його, що містить 0,05 мг амінокислоти, у пробірку і нагріваючи із спиртовим розчином нінгідрину. Визначають оптичну густина стандартного розчину після обробки нінгідрином. Розраховують за формулою:

$$X = \frac{A}{A_{\text{ст.}}} \cdot a,$$

де X – маса амінокислоти на хроматограмі, мг;

A – оптична густина досліджуваного спиртового розчину барвника Руемана;

$A_{\text{ст.}}$ – оптична густина стандартного спиртового розчину барвника Руемана;

a – маса амінокислоти в стандартному розчині, мг.

Лабораторна робота 65

Кількісні визначення катіонів Ni^{2+} та Co^{2+} при їх сумісній присутності у розчині із застосуванням йоннообмінної хроматографії

Для кількісного визначення у розчинах катіонів Ni^{2+} та Co^{2+} необхідно спочатку їх розділити. Це можна зробити методом йоннообмінної хроматографії. В основі такого розділення є відмінності цих йонів у комплексоутворенні. Кобальт більш схильний до утворення різноманітних комплексних сполук, ніж Нікол. По-різному відносяться катіони Ni^{2+} та Co^{2+} до хлоридної кислоти. Так, йон Co^{2+} у розчині

хлоридної кислоти з $c(^1/1\text{HCl})=9,0$ моль/дм³ утворює комплексний аніон $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, а Ni^{2+} за цих умов залишається у вигляді простого катіона. Тому при пропусканні такого розчину крізь аніоніт у Cl^- -формі аніон $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ обмінюється з аніонами Cl^- і поглинається на аніоніті, а катіони Ni^{2+} проходять без затримки. Для видалення катіонів Ni^{2+} з простору між зернами аніоніту, йонообмінну колонку промивають декілька разів тим же електролітом, тобто розчином хлоридної кислоти з $c(^1/1\text{HCl})=9,0$ моль/дм³, в об'єднаних елюатах визначають Ni^{2+} .

Для визначення вмісту Кобальту колонку промивають розчином хлоридної кислоти з $c(^1/1\text{HCl})=0,1$ моль/дм³. При цьому Кобальт переходить у катіонну форму Co^{2+} , а також і Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} та інші катіони; при цьому досягається відділення від йонів металів, які не утворюють хлоридних комплексів, наприклад, Al^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} та ін. Йони металів, які поглинуті на аніоніті, можна вимити розведеним розчином хлоридної кислоти і далі визначати звичайними методами.

У деяких випадках часткове розділення йонів, що були затримані на аніоніті, можна виконати, пропускаючи крізь колонку розчини хлоридної кислоти різної концентрації. Так, якщо на аніоніті були поглинуті Кобальт і Купрум у вигляді аніонів $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ та $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, то при промиванні колонки розчином хлоридної кислоти з $c(^1/1\text{HCl})=4,0$ моль/дм³ Кобальт у вигляді Co^{2+} переходить в елюат, а Купрум залишається; Купрум у вигляді Cu^{2+} можна потім вимити з колонки розчином хлоридної кислоти з $c(^1/1\text{HCl})=2,5$ моль/дм³.

Підготовка колонки з аніонітом

Приблизно 10 г сухого аніоніту заливають розчином натрій гідроксиду ($w=5\%$). Через добу зливають розчин лугу і ретельно промивають іоніт дистильованою водою.

Як колонку використовують бюретку на 50 см³ чи іншу скляну трубку відповідної довжини і діаметра. На дно вміщують невеликий тампон із скловати. Наповнюють трубку суспензією іоніту, додаючи її невеликими порціями до заповнення її висоти близько 20 см. Зерна іоніту повільно осідають у трубці, утворюючи рівномірний щільний шар. При заповненні колонки іонітом слід уникати утворення бульбашок повітря при внесенні суспензії іоніту. Після заповнення колонки іонітом на необхідну висоту поверх верхнього шару іоніту вносять невеликий тампон із скловати для попередження скаламучення іоніту при внесенні в колонку досліджуваного розчину.

При роботі з іонами не слід зливати воду або розчин нижче рівня зерен іоніту в колонці, інакше в колонці можуть утворюватись повітряні бульбашки, що зменшить її ємність; крім того, при переміщенні цих бульбашок уздовж колонки можливе проскакування розчину мимо зерен іоніту.

Для отримання сольової Cl-форми аніоніту колонку промивають розчином хлоридної кислоти ($w=5\%$) до вирівнювання концентрацій кислоти на вході і на виході. Потім промивають колонку дистильованою водою до нейтральної реакції.

Хід визначення

Колонку з аніонітом у Cl-формі перед роботою промивають декілька разів розчином хлоридної кислоти ($c(1/1\text{HCl})=9,0$ моль/дм³).

Досліджуваний розчин повинен містити від 1 до 10 мг кожного з елементів у вигляді NiSO₄ та CoSO₄ чи NiCl₂ та CoCl₂. При більш високим концентраціях цих солей через їх забарвлення та забарвлення комплексних солей буде погано видно перехід забарвлення металохромого індикатора при комплексометричному визначенні йонів Ni²⁺ та Co²⁺.

Досліджуваний розчин випаровують майже досуха, залишок розчиняють у 20-25 см³ розчину хлоридної кислоти ($c(1/1\text{HCl})=9,0$ моль/дм³) і пропускають крізь колонку з аніонітом зі швидкістю 20 см³/хв., потім промивають колонку три рази порціями по 10 см³ тим же розчином хлоридної кислоти ($c(1/1\text{HCl})=9,0$ моль/дм³). Отриманий елюат солі Ніколу містить велику кількість кислоти. Нейтралізувати такий розчин лугом незручно, оскільки при цьому накопичується велика кількість солей лужних металів, що при титруванні цього розчину трилоном Б призведе до менш чіткого переходу забарвлення металохромого індикатора. Тому краще випарити елюат, що містить йони Ni²⁺, до малого об'єму.

Для виділення йонів Co²⁺ колонку промивають один-два рази дистильованою водою порціями по 10 см³, а потім декілька разів промивають розчином хлоридної кислоти з $c(1/1\text{HCl})=0,1$ моль/дм³ зі швидкістю 20 см³/хв. Гідрогенхлоридний елюат з'єднують в один об'єм.

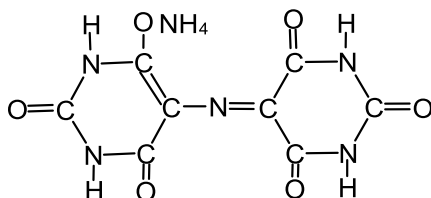
В елюатах, що містять йони Ni²⁺ та Co²⁺, визначають вміст йонів комплексометричним титруванням.

Об'єми елюатів йонів Ni²⁺ та Co²⁺ доводять дистильованою водою до 100 см³, додають 10 см³ амоніачного буферного розчину рН=9,0.

Надлишку амоніаку слід уникати, інакше титрування буде неповним через те, що Ni^{2+} та Co^{2+} утворюють стійкі комплекси з амоніаком.

До розчинів додають металохромний індикатор і титрують робочим розчином комплексону III (трилону Б) з $c(1/4\text{Na-EDTA})=0,01$ моль/дм³ до чіткої зміни забарвлення розчину.

Комплексонометричне титрування йонів Ni^{2+} та Co^{2+} можна виконувати з різними металохромними індикаторами, наприклад, з мурексидом, ксиленоловим оранжевим, пірокатехіновим фіолетовим і іншими. Мурексид є амонійною сіллю пурпурової кислоти



Індикатор зберігають у сухому вигляді, оскільки в розчинах, особливо кислих, він не стійкий. Мурексид в кислих і нейтральних розчинах має червоно-фіолетове забарвлення, а при $\text{pH}\approx 9$ забарвлення переходить у фіолетове, обумовлене аніоном мурексиду. З Ni^{2+} та Co^{2+} мурексид утворює декілька комплексів, що мають близьке забарвлення. При $\text{pH}<7$ утворюється оранжево-жовтий комплекс, а при $\text{pH}>7$ – жовтий комплекс.

Повне зв'язування йонів Ni^{2+} та Co^{2+} розчином Na-EDTA відбувається при $\text{pH}=7-9$. У сильно лужному середовищі йон Co^{2+} швидко окиснюється киснем повітря у Co^{3+} , а реакція Co^{3+} з Na-EDTA значно ускладнює титрування. Таким чином, титрування слід проводити при $\text{pH}=7-9$. При цьому перед точкою еквівалентності розчин буде мати жовте забарвлення відповідно утворенню в розчині другого комплексу Co^{2+} чи Ni^{2+} з мурексидом. Після досягнення точки еквівалентності Co^{2+} і Ni^{2+} будуть зв'язані з EDTA і розчин набуде забарвлення аніона мурексиду, тобто стане фіолетовим.

Інколи буферна ємність розчину буває незначною і у процесі титрування розчин стає кислим через звільнення гідроген-іонів з Na-EDTA у процесі утворення комплексу Me-EDTA. Це помітно по утворенню комплексу Ni^{2+} та Co^{2+} оранжевого забарвлення. У такому

разі додають до розчину декілька крапель розведеного розчину амоніаку до відновлення жовтого забарвлення і титрують розчином Na-ЕДТА до переходу до фіолетового забарвлення розчину.

Замість мурексиду можна застосовувати індикатор пірокатехіновий фіолетовий. Титрують при рН=9 до переходу від синього забарвлення розчину (забарвлення комплексу Me-Ind) до фіолетового (забарвлення аніона індикатора).

Розрахунки за результатами титрування

$$c(1/2\text{Ni}^{2+}) \cdot V(\text{Ni}^{2+}(\text{p})) = c(1/2\text{Na-ЕДТА}) \cdot V(\text{Na-ЕДТА}(\text{p}))$$

$$c(1/2\text{Ni}^{2+}) = \frac{c(1/2\text{Na-ЕДТА}) \cdot V(\text{Na-ЕДТА}(\text{p}))}{V(\text{Ni}^{2+}(\text{p}))} \text{ моль/дм}^3$$

$$m(\text{Ni}^{2+}) = \frac{c(1/2\text{Ni}^{2+}) \cdot V(\text{Ni}^{2+}(\text{p}))_{\text{зар.}} \cdot M(1/2\text{Ni}^{2+})}{1000} \text{ г}$$

$$c(1/2\text{Co}^{2+}) \cdot V(\text{Co}^{2+}(\text{p})) = c(1/2\text{Na-ЕДТА}) \cdot V(\text{Na-ЕДТА}(\text{p}))$$

$$c(1/2\text{Co}^{2+}) = \frac{c(1/2\text{Na-ЕДТА}) \cdot V(\text{Na-ЕДТА}(\text{p}))}{V(\text{Co}^{2+}(\text{p}))} \text{ моль/дм}^3$$

$$m(\text{Co}^{2+}) = \frac{c(1/2\text{Co}^{2+}) \cdot V(\text{Co}^{2+}(\text{p}))_{\text{зар.}} \cdot M(1/2\text{Co}^{2+})}{1000} \text{ г}$$

5. ЗАПИТАННЯ ТА ВПРАВИ

5.1. Запитання та вправи з гравіметричного аналізу

1. Що називають осаджуваною і гравіметричною формами досліджуваної речовини?
2. Які вимоги ставляться до осаджуваної форми у гравіметричному аналізі?
3. Які вимоги ставляться до гравіметричної форми?
4. Як проводяться розрахунки кількості осаджувача для досягнення повноти осадження того чи іншого йона?
5. Чи повинна бути відома точна концентрація осаджувача у гравіметричному аналізі?
6. Чому осади інколи промивають не чистою водою, а розведеними розчинами солей, що мають однойменний з осадом йон?
7. У яких випадках фільтри спалюють і прожарюють разом з осадом, а в яких окремо від нього?
8. Що називається аналітичним множником або фактором перерахунку?
9. Як впливають на повноту осадження BaSO_4 температура розчину, концентрація і об'єм розчину осаджувача, наявність сторонніх електролітів?
10. Яку сіль – $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, BaBr_2 , BaCl_2 доцільно використати як осаджувач для отримання найбільш чистого осаду BaSO_4 ?
11. Яку сполуку – $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ чи $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ доцільно використовувати як осаджувач для осадження йонів Ca^{2+} ?
12. Чому осадження барій сульфату проводиться з розведених розчинів, у кислому середовищі, при нагріванні розчинів, у присутності солей амонію?
13. Які умови осадження аморфних осадів? Чому їх осадження проводять з концентрованих розчинів?
14. У якому випадку втрати при промиванні осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$ будуть найменшими: а) водою; б) розчином NH_4NO_3 ; в) розчином $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_3$?
15. Які йони будуть адсорбуватися на поверхні осаду на початку осадження BaCl_2 розчином Na_2SO_4 і Na_2SO_4 розчином BaCl_2 ?

16. Які йони будуть адсорбуватися на поверхні осаду при додаванні надлишку осаджувача після осадження BaCl_2 розчином Na_2SO_4 і Na_2SO_4 розчином BaCl_2 ?
17. Які процеси відбуваються при дозріванні кристалічних осадів?
18. Із наважки сплаву масою 2,700 г отримали 0,2000 г Al_2O_3 і 0,0518 г SiO_2 . Розрахувати масові частки Al і Si у сплаві.
19. Обчислити об'єм хлоридної кислоти ($\rho=1,17$ г/см³), який треба взяти для осадження йонів Ag^+ у вигляді AgCl з 2,00 г сплаву, що містить Ag масовою часткою 22% за умови використання півторакратною кількості осаджувача.
20. Обчислити число молекул води в молекулі залізоамонійного галуни, якщо з наважки галуни масою 0,5020 г отримали 0,0891 г Fe_2O_3 .

5.2. Запитання та вправи з титриметричних методів аналізу

1. Стандартизувати розчин хлоридної кислоти можна за титрованими розчинами натрій гідроксиду і бури. Який з цих способів забезпечить більш високу точність і чому?
2. Який з індикаторів (метиловий оранжевий, фенолфталеїн, лакмус) можна застосовувати для визначення кінця титрування оцтової кислоти розчином натрій гідроксиду?
3. Який склад буферного розчину буде при титруванні розчином натрію гідроксиду розчину H_3PO_4 у присутності індикатора метилового оранжевого?
4. Визначити молярну масу еквівалента Na_2CO_3 при взаємодії з надлишком HCl .
5. Визначити фактори еквівалентності учасників реакції:
$$\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ca(HSO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$$
6. Як впливає константа дисоціації, температура, концентрація розчинів, об'єм розчину, що титрується, швидкість титрування на величину і положення стрибка титрування?
7. Розрахувати молярну масу еквівалента $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ у реакції з хлоридною кислотою.
8. Розрахувати молярні маси еквівалента $\text{KAl(SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ у реакціях осадження йонів K^+ , Al^{3+} , SO_4^{2-} .

9. Що таке титр розчину і титр розчину за речовиною, що визначається?
10. Які розчини називаються титрованими?
11. Як розрахувати титр розчину, коли відома його молярна концентрація і молярна концентрація еквівалента?
12. У яких об'ємних співвідношеннях реагують між собою розчини з однаковими молярними концентраціями еквівалентів?
13. У яких об'ємних співвідношеннях реагують між собою розчини з різними молярними концентраціями еквівалентів?
14. Що таке показник титрування індикатора кислотно-основного титрування?
15. Що таке інтервал переходу забарвлення кислотно-основного індикатора?
16. Які робочі розчини і індикатори застосовують в методі кислотно-основного титрування?
17. Як визначити молярну концентрацію розчину за масовою часткою речовин в ньому і густиною розчину?
18. Що таке первинні і вторинні стандартні розчини?
19. Які вимоги пред'являються до первинних стандартів?
20. Написати формулу для розрахунку титру розчину HCl при титруванні розчину K_2HPO_4 з метиловим оранжевим.
21. Як визначити масові частки Na_2CO_3 і $NaHCO_3$ у суміші при титруванні розчину суміші з фенолфталеїном і метиловим червоним? Навести відповідні розрахункові формули.
22. Який з методів – пряме чи обернене кислотно-основне титрування використовується при визначенні вмісту NH_4Cl , $CaCO_3$?
23. Який об'єм хлоридної кислоти ($c(^1/1HCl)=0,1$ моль/дм³) необхідний для нейтралізації розчину, що містить 0,2650г Na_2CO_3 , у присутності фенолфталеїну і в присутності метилового оранжевого?
24. Суміш NaOH і Na_2CO_3 масою 6,0000 г розчинили у воді і довели об'єм розчину до 250 см³. На нейтралізацію 25 см³ отриманого розчину у присутності фенолфталеїну використали 18,0 см³ розчину хлоридної кислоти ($c(^1/1HCl)=0,5$ моль/дм³), а в присутності метилового оранжевого – 25,0 см³. Визначити масові частки NaOH і Na_2CO_3 в суміші.
25. Як залежить величина стрибка титрування від константи стійкості комплексної сполуки, температури, концентрації і рН середовища?

26. Чому комплексометричне визначення йонів Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} проводять у середовищі амоніачного буфера?
27. Що таке постійна і карбонатна жорсткість води?
28. Як залежить величина стрибка титрування в методах осаджувального титрування від добутку розчинності малорозчинного електроліту, температури і концентрації розчину?
29. Які робочі розчини і індикатори застосовують при титруванні аргентометричним методом?
30. Які речовини можна аналізувати аргентометричним методом?
31. У яких випадках вміст хлоридів не можна визначати аргентометричним методом?
32. Як проводиться стандартизація робочого розчину AgNO_3 ?
33. У якій послідовності будуть випадати осадки при аргентометричному визначенні суміші, що містить йони Cl^- , Br^- , I^- при однакової молярній концентрації?
34. При титруванні розчину якого галогеніду (NaCl чи NaBr) однакової концентрації точність титриметричного визначення буде вища?
35. Який робочий розчин і який індикатор застосовують при титруванні методом перманганатометрії?
36. Для яких визначень користуються методом перманганатометрії?
37. Як аналізують відновники і як окисники методом перманганатометрії?
38. Як визначається молярна маса еквівалента окисника чи відновника?
39. Чому дорівнює молярна маса еквівалента: Cl_2 , KClO_3 , K_2SO_3 , HNO_3 , H_2O_2 , KMnO_4 в кислому і лужному середовищах?
40. Молярна концентрація еквівалента розчину KMnO_4 при застосуванні його для титрування в кислому середовищі становить $0,05$ моль/дм³. Яка буде молярна концентрація еквівалента цього розчину при титруванні ним у лужному середовищі?
41. Яка установочна речовина застосовується у більшості випадків для стандартизації розчину калій перманганату?
42. Визначити молярну масу еквівалента окисника і відновника в реакції:
$$5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$$
43. Як залежить величина стрибка титрування в редокс-методах від концентрації вихідних розчинів, рН розчину, різниці стандартних потенціалів окисника і відновника?

44. Чому для встановлення титру розчину калій перманганату краще взяти натрію оксалат, ніж щавлеву кислоту?
45. Які умови (температура, рН розчину, швидкість додавання титранту) необхідно дотримувати при прямому перманганатометричному визначенні відновників?
46. Які робочі розчини і який індикатор застосовують у йодометрії?
47. Яка молярна маса еквівалента $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ у його реакції з йодом?
48. Як проводять стандартизацію робочого розчину натрій тіосульфату?
49. Як готують і стандартизують робочий розчин йоду?
50. Як визначають вміст окисників йодометричним методом?
51. Як визначають вміст відновників йодометричним методом?
52. Чому при йодометричному визначенні окисників KI додають у надлишку?
53. Чому перед титруванням натрій тіосульфатом кислих розчинів необхідно розбавляти їх великою кількістю води?
54. Які умови (температура, рН розчину, тривалість титрування, застосування індикатора) потрібно виконувати при йодометричному титруванні?
55. Чому при визначенні йонів SO_3^{2-} йодометричним методом переважно застосовують обернене титрування?
56. До $30,0 \text{ см}^3$ розчину KMnO_4 з молярною концентрацією $0,1070 \text{ моль/дм}^3$ додали розведений розчин H_2SO_4 і надлишок KI . На титрування йоду, що при цьому виділився, витрачено $33,27 \text{ см}^3$ розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Визначити молярну концентрацію еквівалента розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і його титр за йодом.

5.3. Запитання та вправи з фізико-хімічних методів аналізу

1. Наведіть класифікацію оптичних методів аналізу в залежності від характеру взаємодії речовини з випромінюванням.
2. Наведіть класифікацію методів аналізу, що ґрунтуються на взаємодії світлового потоку із суспензіями.
3. На якому законі ґрунтуються абсорбційні оптичні методи аналізу? Навести математичне вираження цього закону.

4. Що таке молярний коефіцієнт екстинкції і який його фізичний зміст?
5. Що таке спектр поглинання і як він виражається?
6. Чому закон Бугера – Ламберта – Бера виконується тільки у випадках монохроматичного випромінювання?
7. З яких причин закон Бугера – Ламберта – Бера має обмежене застосування у фотоколориметрії?
8. Чому закон Бугера – Ламберта – Бера можна застосувати тільки для розведених розчинів?
9. Які хімічні причини відхилень від закону Бугера – Ламберта – Бера?
10. У чому сутність фотоколориметрії?
11. Які співвідношення характеризує коефіцієнт світлопропускання T ?
12. За яким принципом вибирають світлофільтри при фотоколориметричних визначеннях?
13. Чим відрізняється спектрофотометрія від фотоколориметрії?
14. Яким способом досягається монохроматичне випромінювання у спектрофотометрії?
15. Які пред'являються вимоги до розчинників у спектрофотометрії?
16. Дайте визначення явища люмінесценції. Які є види люмінесценції?
17. У чому сутність флуоресценції?
18. Яка сутність закону Стокса – Ломмеля? Яке практичне значення має величина стотксового зсуву?
19. Яка математична залежність між інтенсивністю флуоресценції розчину та концентрацією в ньому флуоресціюючої речовини?
20. Яка область застосування флуорометричного аналізу в аналітичній хімії?
21. У чому сутність потенціометричних методів аналізу?
22. Як математично виражається величина потенціалу індикаторного електрода?
23. Що таке електрод порівняння? Яких типів бувають електроди порівняння?
24. Яка будова і принцип дії скляного електрода для визначення рН розчинів?
25. Яка будова каломельного та хлоросрібного електродів порівняння?
26. Який принцип застосування хінгідронного електрода?

27. Що таке кулонометричний аналіз?
28. Які умови проведення аналізу кулонометричним методом?
29. Якими методами визначається точка еквівалентності кулонометричного титрування?
30. Які є методи хроматографії за принципом фракціонування та фізико-хімічної взаємодії адсорбенту та речовин?
31. У чому суть адсорбційної хроматографії?
32. Які речовини як адсорбенти використовуються в адсорбційній хроматографії в середовищах з різним значенням рН?
33. Покажіть особливості техніки адсорбційної хроматографії на колонках, в тонкому шарі, на папері.
34. Який фізичний зміст величини R_f у хроматографії? Які фактори впливають на значення цієї величини?
35. У чому суть двомірної хроматографії на папері?
36. На якому законі базується розподільна хроматографія?
37. Що є спільного між розподільною хроматографією та екстракцією?
38. У чому суть розподільної хроматографії в тонкому шарі та на папері?
39. Які є методи виявлення речовин на хроматограмах в паперовій та тонкошаровій хроматографіях?
40. Які речовини у якості носіїв застосовуються в розподільній хроматографії?
41. У чому сутність йонообмінної хроматографії?
42. Які типи іонітів застосовуються в йонообмінній хроматографії? Навести характеристики типів іонітів.
43. Дайте характеристики колонок йонообмінної хроматографії.
44. Що таке обмінна ємність іоніту?
45. На чому ґрунтується вибір йонообмінника для конкретного хроматографування?
46. Якими величинами характеризуються розміри зерен іонітів?
47. Наведіть приклади застосування йонообмінної хроматографії в аналітичній хімії.

ДОДАТКИ

Таблиця 1

Густини та концентрації водних розчинів хлоридної кислоти

Густина за 20°C, (г/дм ³)	Концентрація HCl		Густина за 20°C, (г/см ³)	Концентрація HCl	
	г/100 г розчину (мас. %)	моль/дм ³		г/100 г розчину (мас. %)	моль/дм ³
1,000	0,360	0,09872	1,105	21,36	6,472
1,005	1,360	0,3748	1,110	22,33	6,796
1,010	2,364	0,6547	1,115	23,29	7,122
1,015	3,374	0,9391	1,120	24,25	7,449
1,020	4,388	1,227	1,125	25,22	7,782
1,025	5,408	1,520	1,130	26,20	8,118
1,030	6,433	1,817	1,135	27,18	8,459
1,035	7,464	2,118	1,140	28,18	8,809
1,040	8,490	2,421	1,145	29,17	9,159
1,045	9,510	2,725	1,150	30,14	9,505
1,050	10,52	3,029	1,155	31,14	9,863
1,055	11,52	3,333	1,160	32,14	10,225
1,060	12,51	3,638	1,165	33,16	10,595
1,065	13,50	3,944	1,170	34,18	10,97
1,070	14,49	4,253	1,175	35,20	11,34
1,075	15,48	4,565	1,180	36,23	11,73
1,080	16,47	4,878	1,185	37,27	12,11
1,085	17,45	5,192	1,190	38,32	12,50
1,090	18,43	5,5095	1,195	39,37	12,90
1,095	19,41	5,829	1,198	40,00	13,14
1,100	20,39	6,150			

Таблиця 2

Густини та концентрації водних розчинів натрій гідроксиду

Густина за 20°C, (г/см ³)	Концентрація NaOH		Густина за 20°C, (г/см ³)	Концентрація NaOH	
	г/100 г розчину (мас. %)	моль/дм ³		г/100 г розчину (мас. %)	моль/дм ³
1,000	0,159	0,03898	1,135	12,370	3,510
1,005	0,602	0,151	1,140	12,830	3,655
1,010	1,045	0,264	1,145	13,280	3,801
1,015	1,490	0,378	1,150	13,730	3,947
1,020	1,940	0,494	1,155	14,180	4,095
1,025	2,390	0,611	1,160	14,640	4,244
1,030	2,840	0,731	1,165	15,090	4,395
1,035	3,290	0,851	1,170	15,540	4,545
1,040	3,745	0,971	1,175	15,990	4,697
1,045	4,200	1,097	1,180	16,440	4,850
1,050	4,655	1,222	1,185	16,890	5,004
1,060	5,560	1,474	1,190	17,345	5,160
1,065	6,020	1,602	1,195	17,800	5,317
1,070	6,470	1,731	1,200	18,255	5,176
1,075	6,930	1,862	1,205	18,710	5,636
1,080	7,380	1,992	1,210	19,160	5,796
1,085	7,830	2,123	1,215	19,620	5,958
1,090	8,280	2,257	1,220	20,070	6,122
1,095	8,740	2,391	1,225	20,530	6,286
1,100	9,190	2,527	1,230	20,980	6,451
1,105	9,645	2,664	1,235	21,440	6,619
1,110	10,100	2,802	1,240	21,900	6,788
1,115	10,555	2,942	1,245	22,360	6,958
1,120	11,010	3,082	1,250	22,820	7,129
1,125	11,460	3,224	1,255	23,275	7,302
1,130	11,920	3,367	1,260	23,730	7,475
1,265	24,190	7,650	1,410	37,990	13,39

Продовження таблиці 2

Густина за 20°C, (г/см ³)	Концентрація NaOH		Густина за 20°C, (г/см ³)	Концентрація NaOH	
	г/100 г розчину (мас. %)	моль/дм ³		г/100 г розчину (мас. %)	моль/дм ³
1,270	24,645	7,824	1,415	38,490	13,61
1,275	25,100	8,000	1,420	38,990	13,84
1,280	25,560	8,178	1,425	39,495	14,07
1,285	26,020	8,357	1,430	40,000	14,30
1,290	26,480	8,539	1,435	40,515	14,53
1,295	26,940	8,722	1,440	41,030	14,77
1,300	27,410	8,906	1,445	41,550	15,01
1,305	26,870	9,092	1,450	42,070	15,25
1,310	28,330	9,278	1,455	42,590	15,49
1,315	28,800	9,466	1,460	43,120	15,74
1,320	29,260	9,656	1,465	43,640	15,98
1,325	29,730	9,847	1,470	44,170	16,23
1,330	30,200	10,04	1,475	44,695	16,48
1,335	30,670	10,23	1,480	45,220	16,73
1,340	31,140	10,43	1,485	45,750	16,98
1,345	31,620	10,63	1,490	46,270	17,23
1,350	32,100	10,83	1,495	46,800	17,49
1,355	32,580	11,03	1,500	47,330	17,75
1,360	33,060	11,24	1,505	47,850	18,00
1,365	33,540	11,45	1,510	48,380	18,26
1,370	34,030	11,65	1,520	49,440	18,78
1,375	34,520	11,86	1,525	49,970	19,05
1,380	35,010	12,08	1,530	50,500	19,31
1,385	35,505	12,29			
1,390	36,000	12,51			
1,395	36,495	12,73			
1,400	36,990	12,95			
1,405	37,490	13,17			

Таблиця 3

**Значення стандартних окисно-відновних потенціалів
у водних розчинах**

Елемент	Реакція	E^0 , В
Ac	$Ac^{3+} + 3e = Ac$	- 2,60
Ag	$Ag(CN)_2^- + e = Ag + 2CN^-$	- 0,31
	$AgI + e = Ag + I^-$	- 0,15
	$AgCl + e = Ag + Cl^-$	0,22
	$Ag_2O + H_2O + 2e = 2Ag + 2OH^-$	0,34
	$Ag(NH_3)_2^+ + e = Ag + 2NH_3$	0,37
	$AgBr + e = Ag + Br^-$	0,55
	$Ag^+ + e = Ag$	0,80
Al	$AlO_2^- + 2H_2O + 3e = Al + 4OH^-$	- 2,33
	$Al(OH)_3 + 3e = Al + 3OH^-$	- 2,30
	$AlF_6^{3-} + 3e = Al + 6F^-$	- 2,07
	$Al^{3+} + 3e = Al$	- 1,66
As	$AsO_4^{3-} + 2H_2O + 2e = AsO_2^- + 4OH^-$	- 0,71
	$AsO_2^- + 2H_2O + 3e = As + 4OH^-$	- 0,68
	$As + 3H^+ + 3e = AsH_3$	- 0,60
	$HAsO_2 + 3H^+ + 3e = As + 2H_2O$	0,25
	$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e = HAsO_2 + 2H_2O$	0,56
At	$At_2 + 2e = 2At^-$	0,20
Au	$Au(CN)_2^- + e = Au + 2CN^-$	- 0,61
	$AuCl_4^- + 3e = Au + 4Cl^-$	1,00
	$Au^{3+} + 2e = Au^+$	1,40
	$Au^{3+} + 3e = Au$	1,50
	$Au^+ + e = Au$	1,69
B	$H_2BO_3^- + H_2O + 3e = B + 4OH^-$	- 1,79
	$BF_4^- + 3e = B + 4F^-$	- 1,06
	$H_3BO_3 + 3H^+ + 3e = B + 3H_2O$	- 0,87
Ba	$Ba^{2+} + 2e = Ba$	- 2,90
Be	$BeO + H_2O + 2e = Be + 2OH^-$	- 2,61
	$Be^{2+} + 2e = Be$	- 1,85
	$BeO_2^{2-} + 4H^+ + 2e = Be + 2H_2O$	- 0,91
Bi	$BiOOH + H_2O + 3e = Bi + 3OH^-$	- 0,46
	$Bi^{3+} + 3e = Bi$	0,21
	$BiO^+ + 2H^+ + 3e = Bi + H_2O$	0,32
	$NaBiO_3 + 4H^+ + 2e = BiO^+ + Na^+ + 2H_2O$	1,80
Br	$2BrO^- + 2H_2O + 2e = Br_2 + 4OH^-$	0,45
	$2BrO_3^- + 6H_2O + 10e = Br_2 + 12OH^-$	0,50
	$BrO_3^- + 2H_2O + 4e = BrO^- + 4OH^-$	0,54

Продовження таблиці 3

Елемент	Реакція	E° , В
Br	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	0,61
	$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	0,76
	$\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$	1,09
	$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2e = \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,34
	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,44
	$\text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e = \text{HBrO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,45
	$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,52
	$2\text{BrO}^- + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,60
	$\text{BrO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e = \text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,76
C	$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	- 0,49
	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{HCOOH}$	- 0,20
	$2\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	- 0,12
	$\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,19
	$2\text{CO}_3^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,44
	$\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e = \text{C} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,48
Ca	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Ca} + 2\text{OH}^-$	- 3,03
	$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	- 2,87
Cd	$\text{CdS} + 2e = \text{Cd} + \text{S}^{2-}$	- 1,17
	$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} + 2e = \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	- 1,03
	$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e = \text{Cd} + 4\text{NH}_3$	- 0,61
	$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	- 0,40
Ce	$\text{Ce}^{3+} + 3e = \text{Ce}$	- 2,48
	$\text{Ce}^{4+} + e = \text{Ce}^{3+}$	1,61
	$\text{Ce}^{4+} + 4e = \text{Ce}$	1,68
Cl	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,33
	$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	0,36
	$2\text{ClO}_2^- + 4\text{H}^+ + 6e = \text{Cl}_2 + 4\text{OH}^-$	0,40
	$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8e = \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	0,56
	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	0,63
	$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	0,66
	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,88
	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,19
	$2\text{ClO}_4^- + 16\text{H}^+ + 14e = \text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	1,34
	$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$	1,36
	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,38
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,45
	$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,47
	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2e = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,50
$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4e = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,56	

Продовження таблиці 3

Елемент	Реакція	E^0 , В
Co	$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-} + e = \text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$	- 0,83
	$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Co} + 2\text{OH}^-$	- 0,73
	$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	- 0,28
	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e = \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	0,10
	$\text{Co}(\text{OH})_3 + e = \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0,17
	$\text{Co}^{3+} + 3e = \text{Co}$	0,33
	$\text{Co}^{3+} + e = \text{Co}^{2+}$	1,81
Cr	$\text{Cr}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Cr} + 2\text{OH}^-$	- 1,40
	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3e = \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	- 1,34
	$\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Cr} + 4\text{OH}^-$	- 1,27
	$\text{Cr}^{2+} + 2e = \text{Cr}$	- 0,91
	$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	- 0,74
	$\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$	- 0,41
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	- 0,13
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 3e = \text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	0,94
	$\text{CrO}_2^- + 4\text{H}^+ + e = \text{Cr}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,19
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33	
Cs	$\text{Cs}^+ + e = \text{Cs}$	- 2,92
Cu	$\text{CuS} + 2e = \text{Cu} + \text{S}^{2-}$	- 0,71
	$\text{Cu}_2\text{S} + 2e = 2\text{Cu} + \text{S}^{2-}$	- 0,54
	$\text{Cu}(\text{CN})_2^- + e = \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	- 0,43
	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	- 0,36
	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Cu} + 2\text{OH}^-$	- 0,22
	$\text{CuI} + e = \text{Cu} + \text{I}^-$	- 0,19
	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e = \text{Cu} + 4\text{NH}_3$	- 0,05
	$\text{CuBr} + e = \text{Cu} + \text{Br}^-$	0,03
	$\text{CuCl} + e = \text{Cu} + \text{Cl}^-$	0,14
	$\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$	0,15
	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	0,34
	$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + e = \text{CuCl}$	0,54
	$\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + e = \text{CuBr}$	0,64
	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e = \text{CuI}$	0,86
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{CN}^- + e = \text{Cu}(\text{CN})_2^-$	1,12	
F	$\text{OF}_2 + 2\text{H}^+ + 4e = 2\text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$	2,10
	$\text{F}_2 + 2e = 2\text{F}^-$	2,87
Fe	$\text{FeS} + 2e = \text{Fe} + \text{S}^{2-}$	- 0,95
	$\text{FeCO}_3 + 2e = \text{Fe} + \text{CO}_3^{2-}$	- 0,76
	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	- 0,55

Продовження таблиці 3

Елемент	Реакція	E^0 , В
Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	- 0,44
	$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	- 0,04
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,36
	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	0,77
	$\text{FeO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{FeO}_2^- + 4\text{OH}^-$	0,90
	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,90
Ga	$\text{H}_2\text{GaO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Ga} + 4\text{OH}^-$	- 1,22
	$\text{Ga}^{3+} + 3e = \text{Ga}$	- 0,56
Ge	$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Ge}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	- 0,36
	$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Ge} + 3\text{H}_2\text{O}$	- 0,13
	$\text{Ge}^{2+} + 2e = \text{Ge}$	0,00
H	$\text{H}_2 + 2e = 2\text{H}^-$	- 2,25
	$\text{H}^+ + e = \text{H}$	- 2,10
	$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	- 0,83
	$2\text{H}^+(10^{-7} \text{ M}) + 2e = \text{H}_2$	- 0,41
	$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	0,00
Hf	$\text{Hf}^{4+} + 4e = \text{Hf}$	- 1,70
Hg	$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-} + 2e = \text{Hg} + 4\text{CN}^-$	- 0,37
	$\text{HgI}_4^{2-} + 2e = \text{Hg} + 4\text{I}^-$	0,79
	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	0,85
	$2\text{Hg}_2^{2+} + 2e = \text{Hg}_2^{2+}$	0,92
In	$\text{In}^{3+} + 3e = \text{In}$	- 0,33
Ir	$\text{Ir}^{3+} + 3e = \text{Ir}$	1,15
I	$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e = \text{I}_2 + 12\text{OH}^-$	0,21
	$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	0,25
	$2\text{IO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{I}_2 + 4\text{OH}^-$	0,45
	$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	0,49
	$\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$	0,54
	$\text{I}_3^- + 2e = 3\text{I}^-$	0,55
	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,19
	$\text{IO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e = \text{I}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,40
$\text{IO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e = \text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,65	
K	$\text{K}^+ + e = \text{K}$	- 2,93
Li	$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	- 3,04
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	- 2,37

Продовження таблиці 3

Елемент	Реакція	E^0 , В
Mn	$Mn^{2+} + 2e = Mn$	- 1,18
	$MnO_4^{-} + e = MnO_4^{2-}$	0,56
Mn	$MnO_4^{-} + 2H_2O + 3e = MnO_2 + 4OH^{-}$	0,60
	$MnO_2 + 4H^{+} + 2e = Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
	$MnO_4^{-} + 8H^{+} + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
	$Mn^{3+} + e = Mn^{2+}$	1,51
	$MnO_4^{-} + 4H^{+} + 3e = MnO_2 + 2H_2O$	1,69
	$Mn^{4+} + 2e = Mn^{2+}$	1,84
	$MnO_4^{2-} + 4H^{+} + 2e = MnO_2 + 2H_2O$	2,26
N	$3N_2 + 2e = 2N_3^{-}$	- 3,40
	$N_2 + 4H_2O + 2e = 2NH_2OH + 2OH^{-}$	- 3,04
	$N_2 + 4H_2O + 4e = N_2H_4 + 4OH^{-}$	- 1,16
	$N_2 + 8H_2O + 6e = 2NH_4OH + 6OH^{-}$	- 0,76
	$NO_2^{-} + H_2O + e = NO + 2OH^{-}$	- 0,46
	$NO_3^{-} + 2H_2O + 3e = NO + 4OH^{-}$	- 0,14
	$NO_3^{-} + 7H_2O + 8e = NH_4OH + 9OH^{-}$	- 0,12
	$NO_2^{-} + H_2O + 2e = NO_2^{-} + 2OH^{-}$	0,01
	$N_2H_4 + 4H_2O + 2e = 2NH_4OH + 2OH^{-}$	0,10
	$N_2 + 8H^{+} + 6e = 2NH_4^{+}$	0,26
	$NH_2OH + 2H_2O + 2e = NH_4OH + 2OH^{-}$	0,42
	$NO_3^{-} + 2H^{+} + e = NO_2 + H_2O$	0,78
	$HNO_2 + 7H^{+} + 6e = NH_4^{+} + 2H_2O$	0,86
	$NO_3^{-} + 10H^{+} + 8e = NH_4^{+} + 3H_2O$	0,87
	$NO_3^{-} + 3H^{+} + 2e = HNO_2 + H_2O$	0,94
	$NO_3^{-} + 4H^{+} + 3e = NO + 2H_2O$	0,96
	$HNO_2 + H^{+} + e = NO + H_2O$	0,99
$2HNO_2 + 4H^{+} + 4e = N_2O + 3H_2O$	1,29	
$2HNO_2 + 6H^{+} + 6e = N_2 + 4H_2O$	1,44	
Na	$Na^{+} + e = Na$	- 2,71
Nb	$Nb^{3+} + 3e = Nb$	- 2,71
	$Nb_2O_5 + 10H^{+} + 10e = 2Nb + 5H_2O$	- 0,65
O	$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^{-}$	0,40
	$O_2 + 2H^{+} + 2e = H_2O_2$	0,68
	$O_2 + 4H^{+} + 4e = 2H_2O$	1,23
	$H_2O_2 + 2H^{+} + 2e = 2H_2O$	1,78
	$O_3 + 2H^{+} + 2e = O_2 + H_2O$	2,07
Os	$OsO_4 + 8H^{+} + 8e = Os + 4H_2O$	0,85
	$Os^{2+} + 2e = Os$	0,85

Продовження таблиці 3

Елемент	Реакція	E^0 , В
P	$\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^-$	- 1,57
	$\text{PO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{HPO}_3^{2-} + 3\text{OH}^-$	- 1,12
	$\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$	- 0,89
	$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+ + e = \text{P} + 2\text{H}_2\text{O}$	- 0,51
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	- 0,50
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{H}_3\text{PO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	- 0,39
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	- 0,28
	$\text{P} + 3\text{H}^+ + 3e = \text{PH}_3$	0,06
Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	- 0,13
	$\text{PbO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{PbO}_2^{2-} + 2\text{OH}^-$	0,20
	$\text{Pb}^{4+} + 4e = \text{Pb}$	0,80
	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,45
	$\text{PbO}_3^{2-} + 3\text{H}^+ + 2e = \text{HPbO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	1,55
	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,68
	$\text{Pb}^{4+} + 2e = \text{Pb}^{2+}$	1,80
Pd	$\text{PdO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Pd} + \text{H}_2\text{O}$	0,90
	$\text{Pd}^{2+} + 2e = \text{Pd}$	0,99
Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}$	1,20
	$\text{PtCl}_6^{2-} + 2e = \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	0,68
Pu	$\text{Pu}^{3+} + 3e = \text{Pu}$	- 2,03
	$\text{Pu}^{4+} + e = \text{Pu}^{3+}$	0,97
Rb	$\text{Rb}^+ + e = \text{Rb}$	- 2,93
Rh	$\text{Rh}^{3+} + 3e = \text{Rh}$	0,80
Ru	$\text{Ru}^{2+} + 2e = \text{Ru}$	0,45
	$\text{RuO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Ru} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,79
S	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	- 0,93
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{S} + 8\text{OH}^-$	- 0,75
	$\text{S} + 2e = \text{S}^{2-}$	- 0,48
	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 2e = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,09
	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{S}$	0,14
	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8e = \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,15
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,17
	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,36
	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,45
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e = 2\text{SO}_4^{2-}$	2,01	
Sc	$\text{Sc}^{3+} + 3e = \text{Sc}$	- 2,10

Продовження таблиці 3

Елемент	Реакція	E^0 , В
Si	$\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{Si} + 6\text{OH}^-$	- 1,70
	$\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$	- 0,86
Se	$\text{Se} + 2e = \text{Se}^{2-}$	- 0,92
	$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{Se}$	- 0,40
	$\text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{Se} + 6\text{OH}^-$	- 0,37
	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,74
	$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,15
Sm	$\text{Sm}^{3+} + 3e = \text{Sm}$	- 2,41
Sn	$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2e = \text{HSnO}_2^- + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	- 0,92
	$\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Sn} + 3\text{OH}^-$	- 0,91
	$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	- 0,14
	$\text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$	- 0,11
	$\text{Sn}^{4+} + 4e = \text{Sn}$	0,01
	$\text{Sn}^{4+} + 2e = \text{Sn}^{2+}$	0,15
	$\text{HSnO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2e = \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,33
Sr	$\text{Sr}^{2+} + 2e = \text{Sr}$	- 2,89
Ta	$\text{Ta}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10e = 2\text{Ta} + 5\text{H}_2\text{O}$	- 0,81
Tc	$\text{Tc}^{2+} + 2e = \text{Tc}$	0,40
	$\text{TcO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Tc}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,50
	$\text{TcO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{TcO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,74
Te	$\text{Te} + 2e = \text{Te}^{2-}$	- 1,14
	$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{Te}$	- 0,74
	$\text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{Te} + 6\text{OH}^-$	- 0,57
	$\text{TeO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{TeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	0,89
	$\text{H}_6\text{TeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{TeO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,02
Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}$	- 1,63
	$\text{Ti}^{3+} + 3e = \text{Ti}$	- 1,23
	$\text{TiF}_6^{2-} + 4e = \text{Ti} + 6\text{F}^-$	- 1,19
	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 4e = \text{Ti} + \text{H}_2\text{O}$	- 0,89
	$\text{Ti}^{3+} + e = \text{Ti}^{2+}$	- 0,37
	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0,10
Th	$\text{Th}(\text{OH})_4 + 4e = \text{Th} + 4\text{OH}^-$	- 2,48
	$\text{Th}^{4+} + 4e = \text{Th}$	- 1,90
Tl	$\text{Tl}^+ + e = \text{Tl}$	- 0,34
	$\text{Tl}^{3+} + 3e = \text{Tl}$	1,25
Tm	$\text{Tm}^{3+} + 3e = \text{Tm}$	- 2,28

Продовження таблиці 3

Елемент	Реакція	E^0 , В
U	$U^{3+} + 3e = U$	1,80
	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 6e = U + 2H_2O$	0,82
	$U^{4+} + e = U^{3+}$	0,64
	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e = U^{4+} + 2H_2O$	0,33
V	$V^{2+} + 2e = V$	- 1,19
	$V^{3+} + 3e = V$	- 0,83
	$V^{3+} + e = V^{2+}$	- 0,26
	$VO^{2+} + 4H^+ + 5e = V + 2H_2O$	- 0,25
	$VO^{2+} + 2H^+ + e = V^{3+} + H_2O$	0,34
	$V_2O_5 + 6H^+ + 2e = 2VO^{2+} + 3H_2O$	0,96
	$HVO_3 + 3H^+ + e = VO^{2+} + 2H_2O$	1,10
Y	$Y^{3+} + 3e = Y$	- 2,34
Zn	$Zn(OH)_2 + 2e = Zn + 2OH^-$	- 1,25
	$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e = Zn + 4OH^-$	- 1,22
	$Zn(NH_3)_4^{2+} + 2e = Zn + 4NH_3$	- 1,04
	$Zn^{2+} + 2e = Zn$	- 0,76
Zr	$Zr^{4+} + 4e = Zr$	- 1,53
	$ZrO_2 + 4H^+ + 4e = Zr + 2H_2O$	- 1,43

Таблиця 4

Константи йонізації найважливіших кислот і основ

Назва	Формула	Константи йонізації, К
Тригідроген тетраоксоарсенат Арсенатна (V)	H_3AsO_4	$K_1 5,6 \cdot 10^{-3}$ $K_2 1,7 \cdot 10^{-7}$ $K_3 2,95 \cdot 10^{-12}$
Тригідроген триоксоарсенат Арсенатна (III)	H_3AsO_3	$K_1 5,9 \cdot 10^{-10}$
Тригідроген триоксоборат Боратна (III)	H_3BO_3	$K_1 7,1 \cdot 10^{-10}$ $K_2 1,8 \cdot 10^{-13}$ $K_3 1,6 \cdot 10^{-14}$
Тетраборатна	$H_2B_4O_7$	$K_1 1,8 \cdot 10^{-4}$ $K_2 2,0 \cdot 10^{-8}$
Моногідроген триоксобромат Броматна (V)	$HBrO_3$	$K 2,0 \cdot 10^{-1}$
Моногідроген оксобромат Броматна (I)	$HBrO$	$K 2,2 \cdot 10^{-9}$
Карбонатна Дигідроген триоксокарбонат	H_2CO_3 $CO_2 \cdot aq + H_2O$	$K_1 4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2 4,8 \cdot 10^{-11}$
Ціанідна	HCN	$K 5,0 \cdot 10^{-10}$
Аскорбінова	$H_2C_6H_6O_6$	$K_1 9,1 \cdot 10^{-5}$ $K_2 4,6 \cdot 10^{-12}$
Моногідроген ціанат	$HO CN$	$K 2,7 \cdot 10^{-4}$
Тартратна (винна)	$H_2C_4H_4O_6$	$K_1 9,1 \cdot 10^{-4}$ $K_2 4,3 \cdot 10^{-6}$
Цитратна (лимонна)	$H_4C_6H_5O_7$	$K_1 7,4 \cdot 10^{-4}$ $K_2 2,2 \cdot 10^{-5}$ $K_3 4,0 \cdot 10^{-7}$ $K_4 1,0 \cdot 10^{-16}$
Молочна	$HC_3H_5O_3$	$K 1,5 \cdot 10^{-4}$
Форміатна	$HCOOH$	$K 1,8 \cdot 10^{-4}$
8-оксихінолін	C_9H_7ON	$K 1,3 \cdot 10^{-10}$
Ацетатна	CH_3COOH	$K 1,74 \cdot 10^{-5}$
Саліцилова	$C_6H_4(OH)COOH$	$K_1 1,1 \cdot 10^{-3}$ $K_2 2,6 \cdot 10^{-14}$

Продовження таблиці 4

Назва	Формула	Константи йонізації, K
Сульфанілова	$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	$K 6,3 \cdot 10^{-4}$
Сульфосалцилова	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{COONHSO}_3\text{H}$	$K_1 3,1 \cdot 10^{-2}$ $K_2 2,0 \cdot 10^{-12}$
Трихлорацетатна	CCl_3COOH	$K 2,0 \cdot 10^{-1}$
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$K 1,0 \cdot 10^{-10}$
Хлорацетатна	CH_2ClCOOH	$K 1,4 \cdot 10^{-3}$
Оксалатна (щавлева)	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$K_1 5,6 \cdot 10^{-2}$ $K_2 5,4 \cdot 10^{-5}$
Етилендіамін тетраацетатна	$\text{H}_4\text{Y (EDTA)}$	$K_1 1,0 \cdot 10^{-2}$ $K_2 2,1 \cdot 10^{-3}$ $K_3 6,9 \cdot 10^{-7}$ $K_4 5,5 \cdot 10^{-11}$
Яблучна	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$	$K_1 5,6 \cdot 10^{-2}$ $K_2 5,4 \cdot 10^{-5}$
Янтарна	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	$K_1 1,6 \cdot 10^{-5}$ $K_2 2,3 \cdot 10^{-6}$
Моногідроген оксохлорат Хлоратна (I)	HClO	$K 2,95 \cdot 10^{-3}$
Моногідроген діоксохлорат Хлоратна (III)	HClO_2	$K 1,1 \cdot 10^{-2}$
Дигідроген тетраоксохромат (Хроматна(VI))	H_2CrO_4	$K_1 1,6 \cdot 10^{-1}$ $K_2 3,2 \cdot 10^{-7}$
Дихроматна (VI)	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$K_2 2,3 \cdot 10^{-2}$
Флуоридна	HF	$K 6,21 \cdot 10^{-4}$
Тетрагідроген гексаціаноферат	$\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$K_3 5,6 \cdot 10^{-3}$ $K_4 6,0 \cdot 10^{-5}$
Дигідроген пероксид	H_2O_2	$K_2 2,0 \cdot 10^{-12}$
Пентагідроген гексаоксоіодат	H_5IO_6	$K_1 2,45 \cdot 10^{-2}$ $K_2 4,3 \cdot 10^{-9}$ $K_3 1,0 \cdot 10^{-15}$
Моногідроген триоксоіодат Іодатна (V)	HIO_3	$K 1,7 \cdot 10^{-1}$

Продовження таблиці 4

Назва	Формула	Константи йонізації, К
Моногідроген оксоідат Іодатна (I)	HIO	$K 2,3 \cdot 10^{-11}$
Дигідроген тетраоксоманганат Манганатна (VI)	H_2MnO_4	$K_1 1,1 \cdot 10^{-1}$ $K_2 7,12 \cdot 10^{-11}$
Дигідроген тетраоксомолібдат Молібдатна (VI)	H_2MoO_4	$K_1 2,9 \cdot 10^{-3}$ $K_2 1,4 \cdot 10^{-4}$
Азидна	HN_3	$K 2,0 \cdot 10^{-5}$
Нітритна Нітратна (III)	HNO_2	$K 5,1 \cdot 10^{-4}$
Дигідроген діоксодинітрат	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$	$K_1 6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_2 2,94 \cdot 10^{-12}$
Дигідроген гідроген триоксофосфат	H_2PNO_3	$K_1 3,19 \cdot 10^{-2}$ $K_2 1,6 \cdot 10^{-7}$
Гідроген тетраоксофосфат (V) Фосфатна (V)	H_3PO_4	$K_1 7,10 \cdot 10^{-3}$ $K_2 6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_3 5,0 \cdot 10^{-13}$
Гідроген гептаоксодифосфат (V) Дифосфатна (V)	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$K_1 1,2 \cdot 10^{-1}$ $K_2 7,9 \cdot 10^{-3}$ $K_3 2,0 \cdot 10^{-7}$ $K_4 4,8 \cdot 10^{-10}$
Гідроген дигідроген діоксофосфат	HPH_2O_2	$K 5,9 \cdot 10^{-2}$
Тетрагідроген гексаоксодифосфат	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$	$K_1 6,3 \cdot 10^{-3}$ $K_2 1,6 \cdot 10^{-3}$ $K_3 5,4 \cdot 10^{-8}$ $K_4 9,3 \cdot 10^{-11}$
Дигідроген сульфід Сульфідна	H_2S	$K_1 1,0 \cdot 10^{-7}$ $K_2 2,5 \cdot 10^{-13}$
Дигідроген триоксосульфат Сульфатна (IV) (сульфітна)	H_2SO_3	$K_1 1,4 \cdot 10^{-2}$ $K_2 6,2 \cdot 10^{-8}$
Дигідроген тетраоксосульфат Сульфатна (VI)	H_2SO_4	$K_2 1,15 \cdot 10^{-2}$

Продовження таблиці 4

Назва	Формула	Константи йонізації, К
Дигідроген триоксотіосульфат	$H_2S_2O_3$	$K_1 2,5 \cdot 10^{-1}$ $K_2 1,9 \cdot 10^{-2}$
Моногідроген гексагідроксостибат	$H[Sb(OH)_6]$	$K 4,0 \cdot 10^{-5}$
Дигідроген триоксоселенат Селенатна (IV)	H_2SeO_3	$K_1 1,8 \cdot 10^{-3}$ $K_2 3,2 \cdot 10^{-9}$
Дигідроген тетраоксоселенат Селенатна (VI)	H_2SeO_4	$K_2 1,2 \cdot 10^{-2}$
Гідроген тетраоксосилікат (IV) Силікатна	H_4SiO_4	$K_1 1,3 \cdot 10^{-10}$ $K_2 1,6 \cdot 10^{-12}$ $K_3 2,0 \cdot 10^{-14}$
Телуридна	H_2Te	$K_1 2,3 \cdot 10^{-3}$ $K_2 6,9 \cdot 10^{-13}$
Дигідроген триоксотелурат Телуратна (IV)	H_2TeO_3	$K_1 2,7 \cdot 10^{-3}$ $K_2 1,8 \cdot 10^{-8}$
Гексагідроген гексаоксотелурат	H_6TeO_6	$K_1 2,45 \cdot 10^{-8}$ $K_2 1,1 \cdot 10^{-11}$ $K_3 1,0 \cdot 10^{-15}$
Дигідроген тетраоксовольфрамат Волфраматна (VI)	H_2WO_4	$K_1 6,3 \cdot 10^{-3}$ $K_2 2,0 \cdot 10^{-4}$
ОСНОВИ		
Амонію гідроксид	$NH_3 \cdot H_2O$	$K 1,76 \cdot 10^{-5}$
Аргентум (I) гідроксид	$AgOH$	$K 5,0 \cdot 10^{-3}$
Барію дигідроксид	$Ba(OH)_2$	$K_2 2,3 \cdot 10^{-1}$
Анілін	$C_6H_5NH_2 + H_2O$	$K 4,3 \cdot 10^{-10}$
Гідразин	$N_2H_4 + H_2O$	$K 9,3 \cdot 10^{-7}$
Гідроксиламін	$NH_2OH + H_2O$	$K 8,9 \cdot 10^{-9}$
Дифеніламін	$(C_6H_5)_2NH + H_2O$	$K 6,2 \cdot 10^{-14}$
Кальцій дигідроксид	$Ca(OH)_2$	$K_2 4,0 \cdot 10^{-2}$
Літій гідроксид	$LiOH$	$K 6,8 \cdot 10^{-1}$
Плюмбум(II) гідроксид	$Pb(OH)_2$	$K_1 9,55 \cdot 10^{-4}$ $K_2 3,0 \cdot 10^{-8}$
8-оксихінолін	$C_9H_7ON + H_2O$	$K 1,1 \cdot 10^{-9}$

Таблиця 5

**Наближені значення коефіцієнтів активності
при різній йонній силі розчинів**

Йонна сила	Коефіцієнт активності йонів, f				
	однозарядних	двозарядних	тризарядних	чотиризарядних	п'ятизарядних
0,0002	0,98	0,94	0,87	0,77	
0,0005	0,97	0,90	0,80	0,67	
0,001	0,96	0,86	0,73	0,56	
0,002	0,95	0,81	0,64	0,45	
0,0025	0,95	0,81	0,63	0,44	
0,005	0,93	0,74	0,52	0,33	
0,01	0,90	0,67	0,42	0,23	
0,025	0,86	0,56	0,29	0,13	
0,05	0,84	0,50	0,21	0,06	0,013
0,1	0,81	0,44	0,16	0,04	0,0058
0,2	0,80	0,41	0,14	0,03	0,0038
0,3	0,81	0,42	0,14	0,03	0,0046
0,4	0,82	0,45	0,17	0,04	0,0072
0,5	0,84	0,50	0,21	0,06	0,013
0,6	0,87	0,56	0,27	0,10	0,027
0,7	0,88	0,63	0,36	0,16	0,058
0,8	0,92	0,72	0,48	0,27	0,13
0,9	0,96	0,83	0,66	0,48	0,31
1,0	0,99	0,96	0,91	0,85	0,78

Таблиця 6

Йонний добуток води за температури від 0 до 100°C

t, °C	K _w	$\sqrt{K_w}$	t, °C	K _w	$\sqrt{K_w}$
0	$0,11 \cdot 10^{-14}$	$0,33 \cdot 10^{-7}$	30	$1,48 \cdot 10^{-14}$	$1,20 \cdot 10^{-7}$
5	$0,17 \cdot 10^{-14}$	$0,42 \cdot 10^{-7}$	31	$1,58 \cdot 10^{-14}$	$1,26 \cdot 10^{-7}$
10	$0,30 \cdot 10^{-14}$	$0,54 \cdot 10^{-7}$	32	$1,70 \cdot 10^{-14}$	$1,29 \cdot 10^{-7}$
15	$0,46 \cdot 10^{-14}$	$0,68 \cdot 10^{-7}$	33	$1,82 \cdot 10^{-14}$	$1,35 \cdot 10^{-7}$
16	$0,50 \cdot 10^{-14}$	$0,71 \cdot 10^{-7}$	34	$1,95 \cdot 10^{-14}$	$1,38 \cdot 10^{-7}$
17	$0,55 \cdot 10^{-14}$	$0,74 \cdot 10^{-7}$	35	$2,09 \cdot 10^{-14}$	$1,45 \cdot 10^{-7}$
18	$0,60 \cdot 10^{-14}$	$0,77 \cdot 10^{-7}$	36	$2,24 \cdot 10^{-14}$	$1,48 \cdot 10^{-7}$
19	$0,65 \cdot 10^{-14}$	$0,80 \cdot 10^{-7}$	37	$2,40 \cdot 10^{-14}$	$1,55 \cdot 10^{-7}$
20	$0,69 \cdot 10^{-14}$	$0,83 \cdot 10^{-7}$	38	$2,57 \cdot 10^{-14}$	$1,58 \cdot 10^{-7}$
21	$0,76 \cdot 10^{-14}$	$0,87 \cdot 10^{-7}$	39	$2,75 \cdot 10^{-14}$	$1,66 \cdot 10^{-7}$
22	$0,81 \cdot 10^{-14}$	$0,90 \cdot 10^{-7}$	40	$2,95 \cdot 10^{-14}$	$1,70 \cdot 10^{-7}$
23	$0,87 \cdot 10^{-14}$	$0,93 \cdot 10^{-7}$	50	$5,50 \cdot 10^{-14}$	$2,34 \cdot 10^{-7}$
24	$0,93 \cdot 10^{-14}$	$0,96 \cdot 10^{-7}$	60	$9,55 \cdot 10^{-14}$	$3,09 \cdot 10^{-7}$
25	$1,00 \cdot 10^{-14}$	$1,00 \cdot 10^{-7}$	70	$15,8 \cdot 10^{-14}$	$3,98 \cdot 10^{-7}$
26	$1,10 \cdot 10^{-14}$	$1,05 \cdot 10^{-7}$	80	$25,1 \cdot 10^{-14}$	$5,01 \cdot 10^{-7}$
27	$1,17 \cdot 10^{-14}$	$1,07 \cdot 10^{-7}$	90	$38,0 \cdot 10^{-14}$	$6,17 \cdot 10^{-7}$
28	$1,29 \cdot 10^{-14}$	$1,12 \cdot 10^{-7}$	100	$55,0 \cdot 10^{-14}$	$7,41 \cdot 10^{-7}$
29	$1,38 \cdot 10^{-14}$	$1,17 \cdot 10^{-7}$			

Таблиця 7

**Добуток розчинності (ДР) деяких малорозчинних
у воді сполук (за 25 °С)**

Сполука	Назва сполуки	ДР
Ag_3AsO_4	Аргентум арсенат (V)	$1,0 \cdot 10^{-22}$
Ag_3AsO_3	Аргентум арсенат (III)	$1,0 \cdot 10^{-17}$
AgBr	Аргентум бромід	$5,3 \cdot 10^{-13}$
AgCH_3COO	Аргентум ацетат	$4,0 \cdot 10^{-3}$
Ag_2CO_3	Аргентум карбонат	$1,2 \cdot 10^{-12}$
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Аргентум оксалат	$3,5 \cdot 10^{-11}$
AgCl	Аргентум хлорид	$1,78 \cdot 10^{-10}$
Ag_2CrO_4	Аргентум хромат (VI)	$1,1 \cdot 10^{-12}$
$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Аргентум дихромат (VI)	$1,0 \cdot 10^{-10}$
AgI	Аргентум йодид	$8,3 \cdot 10^{-17}$
AgMnO_4	Аргентум манганат (VII)	$1,6 \cdot 10^{-3}$
$\text{Ag}_2\text{O} (\text{Ag}^+, 2\text{OH}^-)$	Диаргентум оксид	$1,95 \cdot 10^{-8}$
AgNO_2	Аргентум нітрат (III)	$6,0 \cdot 10^{-4}$
Ag_3PO_4	Аргентум фосфат (V)	$1,3 \cdot 10^{-20}$
Ag_2S	Диаргентум сульфід	$6,3 \cdot 10^{-50}$
AgSCN	Аргентум тиоціанат	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Ag_2SO_3	Аргентум сульфат (IV)	$1,5 \cdot 10^{-14}$
Ag_2SO_4	Аргентум сульфат (VI)	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Ag_2S_3	Аргентум (III) сульфід	$4,1 \cdot 10^{-29}$
AlAsO_4	Алюмінію арсенат (V)	$1,6 \cdot 10^{-16}$
$\text{Al}(\text{OH})_3$ ($\text{Al}^{3+}, 3\text{OH}^-$) ($\text{AlOH}^{2+}, 2\text{OH}^-$) ($\text{H}^+, \text{AlO}_2^-$)	Алюмінію тригідроксид	$3,2 \cdot 10^{-34}$ $3,2 \cdot 10^{-25}$ $1,6 \cdot 10^{-13}$
AlPO_4	Алюмінію фосфат (V)	$5,75 \cdot 10^{-19}$
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	Барію дигідроксид	$5,0 \cdot 10^{-3}$
BaCO_3	Барію карбонат	$4,0 \cdot 10^{-10}$
BaC_2O_4	Барію оксалат	$1,1 \cdot 10^{-7}$
BaCrO_4	Барію хромат (VI)	$1,2 \cdot 10^{-10}$
BaF_2	Барію дифлуорид	$1,1 \cdot 10^{-6}$
BaMnO_4	Барію тетраоксоманганат(VI)	$2,5 \cdot 10^{-10}$
$\text{Ba}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Барію гексаціаноферат(II)	$3,0 \cdot 10^{-8}$

Продовження таблиці 7

Сполука	Назва сполуки	ДР
$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	Трибарійю дифосфат	$6,0 \cdot 10^{-39}$
$\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Барію дифосфат (V)	$3,0 \cdot 10^{-11}$
BaSO_3	Барію сульфат (IV)	$8,0 \cdot 10^{-7}$
BaSO_4	Барію сульфат (VI)	$1,1 \cdot 10^{-10}$
BiI_3	Бісмуту (III) йодид	$8,1 \cdot 10^{-19}$
BiOCl (BiO^+ , Cl^-) ($\text{BiOCl} + \text{H}_2\text{O} =$ $=\text{Bi}^{3+} + 2\text{OH}^- + \text{Cl}^-$)	Бісмуту (III) оксид хлорид	$7,0 \cdot 10^{-9}$ $1,8 \cdot 10^{-31}$
BiOON (BiO^+ , OH^-)	Бісмуту (III) гідроксид оксид	$4,0 \cdot 10^{-10}$
Bi_2S_3	Бісмуту (III) сульфід	$1,0 \cdot 10^{-9}$
BiPO_4	Бісмуту (III) фосфат (V)	$1,3 \cdot 10^{-23}$
$\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	Кальцію тартрат	$7,7 \cdot 10^{-7}$
CaCO_3	Кальцію карбонат	$3,8 \cdot 10^{-9}$
CaC_2O_4	Кальцію оксалат	$2,3 \cdot 10^{-9}$
CaCrO_4	Кальцію хромат (VI)	$7,1 \cdot 10^{-4}$
CaF_2	Кальцію дифлуорид	$4,0 \cdot 10^{-11}$
CaHPO_4 (Ca^{2+} , HPO_4^{2-})	Кальцію гідрогенфосфат	$2,7 \cdot 10^{-7}$
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (Ca^{2+} , $2\text{H}_2\text{PO}_4^-$)	Кальцію дигідрогенфосфат	$1,0 \cdot 10^{-3}$
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Ca^{2+} , 2OH^-) (CaOH^+ , OH^-)	Кальцію дигідроксид	$6,5 \cdot 10^{-6}$ $9,1 \cdot 10^{-5}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Трикальцію дифосфат	$2,0 \cdot 10^{-29}$
CaSO_3	Кальцію сульфат (IV)	$3,2 \cdot 10^{-7}$
CaSO_4	Кальцію сульфат (VI)	$2,5 \cdot 10^{-5}$
CdCO_3	Кадмію карбонат	$1,0 \cdot 10^{-12}$
CdC_2O_4	Кадмію оксалат	$1,5 \cdot 10^{-8}$
$\text{Cd}(\text{OH})_2$ (Cd^{2+} , 2OH^-) (свіжеосаджений)	Кадмію дигідроксид	$2,2 \cdot 10^{-14}$
$\text{Cd}(\text{OH})_2$ (Cd^{2+} , 2OH^-) (після старіння)	Кадмію дигідроксид	$5,9 \cdot 10^{-15}$

Продовження таблиці 7

Сполука	Назва сполуки	ДР
$\text{Cd}(\text{OH})_2$ (H^+ , HCdO^{2-})	Кадмію дигідроксид	$2,0 \cdot 10^{-19}$
CdS	Кадмію сульфід	$1,6 \cdot 10^{-28}$
CoCO_3	Кобальту карбонат	$1,05 \cdot 10^{-10}$
CoC_2O_4	Кобальту оксалат	$6,3 \cdot 10^{-8}$
$\text{Co}(\text{OH})_2$ (блакитний)	Кобальту дигідроксид	$6,3 \cdot 10^{-15}$
$\text{Co}(\text{OH})_2$ (рожевий, свіжеосаджений)		$1,6 \cdot 10^{-15}$
$\text{Co}(\text{OH})_3$	Кобальту тригідроксид	$4,0 \cdot 10^{-45}$
$\text{Cr}(\text{OH})_2$	Хрому дигідроксид	$1,0 \cdot 10^{-17}$
$\text{Cr}(\text{OH})_3$ (Cr^{3+} , 3OH^-) (CrOH^{2+} , 2OH^-) (H^+ , H_2CrO_3^-)	Хрому тригідроксид	$6,3 \cdot 10^{-31}$
		$7,9 \cdot 10^{-21}$
		$4,0 \cdot 10^{-15}$
CrPO_4 (фіолетовий)	Хрому (III) фосфат	$1,0 \cdot 10^{-17}$
CrPO_4 (зелений)		$2,4 \cdot 10^{-23}$
CuBr	Купруму (I) бромід	$5,25 \cdot 10^{-9}$
CuCO_3	Купруму (II) карбонат	$2,5 \cdot 10^{-10}$
CuC_2O_4	Купруму (II) оксалат	$3,0 \cdot 10^{-9}$
CuCl	Купруму (I) хлорид	$1,2 \cdot 10^{-6}$
CuCrO_4	Купруму(II) хромат(VI)	$3,6 \cdot 10^{-6}$
$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Купруму (II) гексаціаноферат (II)	$1,3 \cdot 10^{-16}$
CuI	Купруму (I) йодид	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Cu_2O (Cu^+ , 2OH^-)	Купруму (I) оксид	$1,0 \cdot 10^{-14}$
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Cu^{2+} , 2OH^-) (CuOH^+ , OH^-) (H^+ , HCuO_2^-)	Купруму дигідроксид	$8,3 \cdot 10^{-20}$
		$8,3 \cdot 10^{-12}$
		$1,0 \cdot 10^{-19}$
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	Дикупруму дигідроксид карбонат	$1,7 \cdot 10^{-34}$
Cu_2S	Дикупруму сульфід	$2,5 \cdot 10^{-48}$
CuSCN	Купруму (I) тиоціанат	$4,8 \cdot 10^{-15}$
CuS	Купруму (II) сульфід	$6,3 \cdot 10^{-36}$
FeCO_3	Феруму (II) карбонат	$3,5 \cdot 10^{-11}$
FeC_2O_4	Феруму (II) оксалат	$2,0 \cdot 10^{-7}$

Продовження таблиці 7

Сполука	Назва сполуки	ДР
Fe(OH)_2 $(\text{Fe}^{2+}, 2\text{OH}^-)$ $(\text{FeOH}^+, \text{OH}^-)$ $(\text{H}^+, \text{HFeO}_2^-)$	Феруму дигідроксид	$7,2 \cdot 10^{-16}$ $2,2 \cdot 10^{-11}$ $8,0 \cdot 10^{-20}$
Fe(OH)_3 $(\text{Fe}^{3+}, 3\text{OH}^-)$ Fe(OH)_3 $(\text{Fe}^{3+}, 3\text{OH}^-)$	Феруму тригідроксид	$6,3 \cdot 10^{-38}$ $3,2 \cdot 10^{-40}$
Fe(OH)_3 $(\text{Fe(OH)}_2^+, \text{OH}^-)$ $(\text{Fe(OH)}^{2+}, 2\text{OH}^-)$	Феруму тригідроксид	$6,8 \cdot 10^{-18}$ $2,0 \cdot 10^{-28}$
FePO_4	Феруму (III) фосфат	$1,3 \cdot 10^{-22}$
FeS	Феруму (II) сульфід	$5,0 \cdot 10^{-18}$
FeS_2 $(\text{Fe}^{2+}, \text{S}_2^{2-})$	Феруму (II) дисульфід	$6,3 \cdot 10^{-31}$
Hg_2Br_2 $(\text{Hg}_2^{2+}, 2\text{Br}^-)$	Димеркурію дибромід	$5,8 \cdot 10^{-23}$
Hg_2CO_3 $(\text{Hg}_2^{2+}, \text{CO}_3^{2-})$	Димеркурію карбонат	$8,9 \cdot 10^{-17}$
$\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $(\text{Hg}_2^{2+}, \text{C}_2\text{O}_4^{2-})$	Димеркурію оксалат	$1,0 \cdot 10^{-13}$
Hg_2Cl_2 $(\text{Hg}_2^{2+}, 2\text{Cl}^-)$	Димеркурію дихлорид	$1,3 \cdot 10^{-18}$
Hg_2CrO_4 $(\text{Hg}_2^{2+}, \text{CrO}_4^{2-})$	Димеркурію хромат(VI)	$5,0 \cdot 10^{-9}$
Hg_2I_2 $(\text{Hg}_2^{2+}, 2\text{I}^-)$	Димеркурію дийодид	$4,5 \cdot 10^{-29}$
Hg_2O $(\text{Hg}_2^{2+}, 2\text{OH}^-)$	Димеркурію оксид	$1,6 \cdot 10^{-23}$
HgO $(\text{Hg}^{2+}, 2\text{OH}^-)$	Меркурію (II) оксид	$3,0 \cdot 10^{-26}$
HgS (чорний) HgS (червоний)	Меркурію (II) сульфід	$1,6 \cdot 10^{-52}$ $4,0 \cdot 10^{-53}$
Hg_2S $(\text{Hg}_2^{2+}, \text{S}^{2-})$	Димеркурію сульфід	$1,0 \cdot 10^{-47}$
$\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$ $(\text{Hg}_2^{2+}, 2\text{SCN}^-)$	Димеркурію дитіоціанат	$3,0 \cdot 10^{-20}$
Hg_2SO_4 $(\text{Hg}_2^{2+}, \text{SO}_4^{2-})$	Димеркурію сульфат(VI)	$6,8 \cdot 10^{-7}$

Продовження таблиці 7

Сполука	Назва сполуки	ДР
$K_3[AlF_6]$ ($3K^+$, AlF_6^{3-})	Калію гексафлуороалюмінат	$1,6 \cdot 10^{-9}$
$KClO_4$	Калію тетраоксохлорат (VII)	$1,1 \cdot 10^{-2}$
$K_3[Co(NO_2)_6]$ ($3K^+$, $[Co(NO_2)_6]^{3-}$)	Калію гексанітрокобальтат (III)	$4,3 \cdot 10^{-10}$
$K_2Na[Co(NO_2)_6]$ ($2K^+$, Na^+ , $[Co(NO_2)_6]^{3-}$)	Дикалію натрію гексанітрокобальтат(III)	$2,2 \cdot 10^{-11}$
KIO_4	Калію тетраоксоіодат(VII)	$8,3 \cdot 10^{-4}$
$K_2[PdCl_6]$ ($2K^+$, $[PdCl_6]^{2-}$)	Калію гексахлоропаладат (IV)	$6,0 \cdot 10^{-6}$
$K_2[PtCl_4]$ ($2K^+$, $[PtCl_4]^{2-}$)	Калію тетрахлороплатинат(II)	$8,0 \cdot 10^{-3}$
$LiOH$	Літію гідроксид	$4,0 \cdot 10^{-2}$
Li_3PO_4	Літію фосфат (V)	$3,2 \cdot 10^{-9}$
$MgNH_4PO_4$	Амонію магнію фосфат (V)	$2,5 \cdot 10^{-13}$
$Mg(OH)_2$ (свіжоосаджений) $Mg(OH)_2$ (Mg^{2+} , $2OH^-$) ($MgOH^+$, OH^-) (після старіння)	Магнію дигідроксид	$6,0 \cdot 10^{-10}$ $7,1 \cdot 10^{-12}$ $2,6 \cdot 10^{-9}$
$Mg_3(PO_4)_2$	Тримагнію дифосфат	$1,0 \cdot 10^{-13}$
$MgCO_3$	Магнію карбонат	$2,1 \cdot 10^{-5}$
MgF_2	Магнію дифлуорид	$6,5 \cdot 10^{-9}$
$MnCO_3$	Мангану карбонат	$1,8 \cdot 10^{-11}$
MnC_2O_4	Мангану оксалат	$5,0 \cdot 10^{-5}$
$MnNH_4PO_4$	Амонію мангану фосфат (V)	$1,0 \cdot 10^{-12}$
$Mn(OH)_2$ (Mn^{2+} , $2OH^-$) ($MnOH^+$, OH^-) (H^+ , $HMnO_2^-$)	Мангану дигідроксид	$1,9 \cdot 10^{-13}$ $4,9 \cdot 10^{-10}$ $1,0 \cdot 10^{-19}$
$Mn(OH)_3$	Мангану тригідроксид	$1,0 \cdot 10^{-36}$
$Mn(OH)_4$	Мангану тетрагідроксид	$1,0 \cdot 10^{-56}$
MnS (тілесного кольору) MnS (зелений)	Мангану(II) сульфід	$2,5 \cdot 10^{-10}$ $2,5 \cdot 10^{-13}$
$(NH_4)_3[Co(NO_2)_6]$ ($3NH_4^+$, $[Co(NO_2)_6]^{3-}$)	Амонію гексанітрокобальтат (III)	$7,6 \cdot 10^{-6}$

Таблиця 8

Значення констант нестійкості комплексних йонів за 20-25 °С

Комплексо- утворювачі	Йонізація комплексів	Константа нестійкості, K_n
Ag ⁺	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$5,75 \cdot 10^{-8}$
	$[\text{AgCl}_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{Cl}^-$	$9,12 \cdot 10^{-6}$
	$[\text{AgI}_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{I}^-$	$5,50 \cdot 10^{-12}$
	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$3,47 \cdot 10^{-14}$
	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$1,00 \cdot 10^{-13}$
	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,41 \cdot 10^{-20}$
	$[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{SCN}^-$	$5,88 \cdot 10^{-9}$
	$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NO}_2^-$	$1,80 \cdot 10^{-3}$
Al ³⁺	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^- \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 4\text{OH}^-$	$1,00 \cdot 10^{-33}$
	$[\text{AlF}_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 6\text{F}^-$	$2,14 \cdot 10^{-21}$
	$[\text{Al}(\text{SO}_4)_2]^- \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-}$	$1,26 \cdot 10^{-6}$
	$[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$5,00 \cdot 10^{-17}$
	$[\text{AlEDTA}]^- \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{EDTA}^{4-}$	$7,41 \cdot 10^{-1}$
Cd ²⁺	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2,75 \cdot 10^{-7}$
	$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$1,76 \cdot 10^{-18}$
	$[\text{CdI}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{I}^-$	$7,94 \cdot 10^{-7}$
	$[\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$3,31 \cdot 10^{-7}$
Co ²⁺	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$7,80 \cdot 10^{-6}$
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3$	$6,16 \cdot 10^{-36}$
	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 6\text{CN}^-$	$8,13 \cdot 10^{-20}$
	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 6\text{CN}^-$	$1,00 \cdot 10^{-64}$
	$[\text{CoEDTA}]^{2-} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$	$1,00 \cdot 10^{-17}$
	$[\text{CoEDTA}]^- \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + \text{EDTA}^{4-}$	$1,00 \cdot 10^{-36}$
Cu ⁺	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{NH}_3$	$1,36 \cdot 10^{-11}$
	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 4\text{CN}^-$	$5,00 \cdot 10^{-31}$
Cu ²⁺	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$9,33 \cdot 10^{-13}$
	$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$5,00 \cdot 10^{-11}$
	$[\text{CuCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$2,40 \cdot 10^{-6}$
	$[\text{CuEDTA}]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$	$1,58 \cdot 10^{-19}$

Продовження таблиці 8

Комплексо- утворювачі	Йонізація комплексів	Константа нестійкості, K_n
Fe ²⁺	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$	$1,00 \cdot 10^{-24}$
	$[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})\text{O})_2]^{2-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2(\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})\text{O})^{2-}$	$5,62 \cdot 10^{-12}$
Fe ³⁺	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$	$1,00 \cdot 10^{-31}$
	$[\text{FeF}_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{F}^-$	$7,94 \cdot 10^{-17}$
	$[\text{FeEDTA}]^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{EDTA}^{4-}$	$7,94 \cdot 10^{-26}$
	$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$6,31 \cdot 10^{-21}$
Hg ²⁺	$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$5,20 \cdot 10^{-20}$
	$[\text{HgCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$8,50 \cdot 10^{-16}$
	$[\text{HgBr}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Br}^-$	$1,00 \cdot 10^{-21}$
	$[\text{HgI}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^-$	$1,48 \cdot 10^{-30}$
	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$3,09 \cdot 10^{-42}$
	$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{SCN}^-$	$1,70 \cdot 10^{-20}$
Ni ²⁺	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$1,23 \cdot 10^{-8}$
	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$1,00 \cdot 10^{-31}$
	$[\text{NiEDTA}]^{2-} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$	$2,40 \cdot 10^{-19}$
Pb ²⁺	$[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$6,31 \cdot 10^{-8}$
	$[\text{PbEDTA}]^{2-} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$	$9,12 \cdot 10^{-19}$
Zn ²⁺	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2,00 \cdot 10^{-9}$
	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^-$	$2,19 \cdot 10^{-11}$
	$[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$7,08 \cdot 10^{-11}$
	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$1,00 \cdot 10^{-11}$
	$[\text{ZnEDTA}]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$	$3,16 \cdot 10^{-11}$

Таблиця 9

Найбільш живані рН-індикатори

№ п/п	Індикатор	Характеристика індикатора*	Інтервал рН переходу забарвлення індикатора	Перехід забарвлення
1	Тимоловий синій	к	1,2-2,8	червоне – жовте
2	Тропеолін	о	1,3-3,2	червоне – жовте
3	Метилловий жовтий	о	3,0-4,0	червоне – жовте
4	Бромфеноловий синій	к	3,0-4,6	жовте–синьо-фіолетове
5	Метилловий оранжевий	о	3,1-4,4	червоне – жовте
6	Бромкрезоловий зелений	к	3,8-5,4	жовте – синє
7	Лакмоїд	к	4,0-6,4	червоне – синє
8	Метилловий червоний	о	4,4-6,2	червоне – жовте
9	Хлорфеноловий червоний	к	5,0-6,6	жовте – червоне
10	Бромкрезоловий пурпуровий	к	5,2-6,8	жовте – пурпурове
11	Бромтимоловий синій	к	6,0-7,6	жовте – синє
12	Феноловий червоний	о	6,8-8,0	жовте – червоне
13	Нейтральний червоний	о	6,8-8,0	червоне– бурштиново-жовте
14	Крезоловий червоний	к	7,2-8,8	бурштиново-жовте– пурпурово-червоне
15	α-Нафтолфталеїн	к	7,3-8,7	жовто-рожеве – синьо-зелене
16	Тимоловий синій	к	8,0-9,6	жовте – синє
17	Фенолфталеїн	к	8,2-10,0	безбарвний – малиново-червоне
18	Тимолфталеїн	к	9,4-10,6	безбарвний – синє
19	Алізариновий жовтий	к	10,0-12,0	блідо-лимонно-жовте– коричнево-жовте

*Примітка: о – основний; к – кислотний

Таблиця 10

Найбільш вживані флуоресцентні індикатори

№ п/п	Індикатор	pH переходу	Зміна кольору світла флуоресценції
1	Бензофлавін	0,3-1,7	жовте → зелене
2	3,6-Діоксифталімід (1-й перехід)	0,0-2,4	синє → зелене
3	Еозин	0,0-3,0	Θ → зелене
4	4-Етоксиакридон	1,4-3,2	зелене → синє
5	Саліцилова кислота	3,0-3,5	Θ → темно-синє
6	Диметилнафтейродин	3,2-3,8	бузкове → оранжеве
7	1,5-Нафтіламінсульфамід	2,0-4,0	Θ → жовте
8	β-Нафтіламін	2,8-4,4	Θ → фіолетове
9	n-Фенілендіамін	3,1-4,4	Θ → оранжево-жовте
10	Хромотропова кислота, Na-сіль	3,1-4,4	Θ → блакитне
11	α Нафтіламін	3,4-4,8	Θ → синє
12	Флуоресцеїн	4,0-6,0	рожево-зелене → зелене
13	2,7-Дихлорфлуоресцеїн, Na-сіль	4,0-6,0	синьо-зелене → зелене
14	Акридин	4,8-6,6	зелене → фіолетово-синє
15	β-метилумберліферон	5,8-7,6	Θ → синє
16	3,6-Діоксифталімід (2-й перехід)	6,0-8,0	зелене → жовто-зелене
17	2-Нафтол-6,8-дисульфо кислота (Г-сіль)	7,4-9,0	темно-синє → блакитне
18	β-Нафтол	8,6-10,0	Θ → синє
19	Основа акридинового оранжевого	8,4-10,4	Θ → оранжеве → жовто-зелене
20	2-Нафтол-3,6-дисульфо кислота, Na-сіль	8,0-10,6	темно-синє → блакитне
21	1-Аміно-8-нафтол-2,4-дисульфо кислота, K-сіль	10-12	темно-коричнєве → жовто-зелене
22	Нафтіонова кислота, Na-сіль	12-13	синє → фіолетове
23	β-Нафтіламін-6,8-дисульфо кислота, Na-сіль	12-14	синє → жовто-рожеве

Θ → не флуоресціює

Таблиця 11

Еквівалентні електропровідності (λ_{∞}) деяких катіонів та аніонів у нескінченно розведених розчинах при 18°C (в См · см²/ моль-екв.)

Катіон	λ_{∞}	Катіон	λ_{∞}	Аніон	λ_{∞}
H ⁺	315,0	1/2Pb ²⁺	61,0	OH ⁻	174,0
Li ⁺	32,6	1/2Fe ²⁺	45,0	F ⁻	47,6
Na ⁺	42,6	1/3Fe ³⁺	61,0	Cl ⁻	66,3
K ⁺	63,7	1/2Mn ²⁺	44,5	Br ⁻	68,2
Rb ⁺	66,3	1/2Co ²⁺	45,0	I ⁻	66,8
Cs ⁺	66,8	1/2Ni ²⁺	40,5	ClO ₃ ⁻	55,8
NH ₄ ⁺	63,6	1/3Al ³⁺	40,0	BrO ₃ ⁻	49,0
Ag ⁺	53,2	1/3Cr ³⁺	45,0	IO ₃ ⁻	34,8
1/2Cu ²⁺	45,3	Tl ⁺	64,8	NO ₃ ⁻	62,6
1/2Mg ²⁺	44,6			CH ₃ COO ⁻	35,0
1/2Ca ²⁺	50,4			1/2C ₂ O ₄ ²⁻	62,2
1/2Sr ²⁺	50,6			1/2CO ₃ ²⁻	60,0
1/2Ba ²⁺	54,4			1/2CrO ₄ ²⁻	72,0
1/2Zn ²⁺	45,0			1/2SO ₄ ²⁻	68,7
1/2Cd ²⁺	45,1			ClO ₄ ⁻	59,1

Таблиця 12

Концентрації і густини деяких концентрованих кислот

Кислота	Молярна маса, г/моль	Масова частка, %	c(моль/дм ³)	ρ(г/см ³)
Хлоридна	36,46	36	11,6	1,18
Сульфатна	98,07	98	18,3	1,835
Нітратна	63,01	70	15,7	1,42
Фосфатна	98,0	85	14,7	1,70
Ацетатна	60,05	99,6	17,4	1,05
Хлорна	100,46	72	12,2	1,70

Таблиця 13

Буферні системи

Ацетатний буфер (рН 3,6÷5,8)			
Розчин натрію ацетату $c=0,2\text{ моль/дм}^3, \text{ см}^3$		Розчин оцтової кислоти $c=0,2\text{ моль/дм}^3, \text{ см}^3$	
		рН при 18°C	
0,75		9,25	3,6
1,20		8,80	3,8
1,80		8,20	4,0
2,65		7,35	4,2
3,70		6,30	4,4
4,90		5,10	4,6
5,90		4,10	4,8
7,00		3,00	5,0
7,90		2,10	5,2
8,60		1,40	5,4
9,10		0,90	5,6
9,40		0,60	5,8
Фосфатний буфер (рН 5,8÷8,0)			
Розчин Na_2HPO_4 $c=0,2\text{ моль/дм}^3,$ см^3	Розчин NaH_2PO_4 $c=0,2\text{ моль/дм}^3,$ см^3	Вода, см^3	рН
8,0	92,0	до 200	5,8
12,3	87,7	до 200	6,0
18,5	81,5	до 200	6,2
26,5	73,5	до 200	6,4
37,5	62,5	до 200	6,6
49,0	51,0	до 200	6,8
61,0	39,0	до 200	7,0
72,0	28,0	до 200	7,2
81,0	19,0	до 200	7,4
87,0	13,0	до 200	7,6
91,5	8,5	до 200	7,8
94,7	5,3	до 200	8,0

Продовження таблиці 13

Боратний буфер (рН 8,1 ÷ 9,0)			
Розчин $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $c=0,025\text{моль/дм}^3$, см^3	Розчин HCl , $c=0,1\text{моль/дм}^3$, см^3	рН при 25°C	Буферна ємність, кмоль/м^3
50	19,7	8,1	0,009
50	18,8	8,2	0,010
50	17,7	8,3	0,011
50	16,6	8,4	0,012
50	15,2	8,5	0,015
50	13,5	8,6	0,018
50	11,6	8,7	0,020
50	9,4	8,8	0,023
50	7,1	8,9	0,024
50	4,6	9,0	0,026
Отримані розчини довести водою до 100 см^3			
Гідрокарбонатний буфер (рН 9,7 ÷ 10,9)			
Розчин NaHCO_3 , $c=0,05\text{моль/дм}^3$, см^3	Розчин NaOH , $c=0,1\text{моль/дм}^3$, см^3	рН при 25°C	Буферна ємність, кмоль/м^3
50	6,2	9,7	0,013
50	7,6	9,8	0,014
50	9,1	9,9	0,015
50	10,7	10,0	0,016
50	12,2	10,1	0,016
50	13,8	10,2	0,015
50	15,2	10,3	0,014
50	16,5	10,4	0,013
50	17,8	10,5	0,013
50	19,1	10,6	0,012
50	20,2	10,7	0,010
50	21,2	10,8	0,009
50	22,0	10,9	0,008
Отримані розчини довести водою до 100 см^3			

Сучасна українська хімічна термінологія

Хімічний елемент

1. Назви хімічних елементів пишуться з великої літери, а в словосполученнях – з малої:

„Хімічний елемент Оксиген”, „Сполуки оксигену”.

2. Вказується не порядковий номер, а протонне число хімічного елемента.

3. Не головна підгрупа групи елементів, а 1А, 2А, 3А і т.д. група хімічних елементів.

Не побічна підгрупа групи елементів, а 1В, 2В, 3В і т.д. група хімічних елементів.

4. Назви наступних елементів змінено:

Ag – Аргентум, а не срібло; As – Арсен, а не миш'як; Au – Аурум, а не золото; Bi – Бісмут, а не вісмут; С – Карбон, а не вуглець;

Cu – Купрум, а не мідь; F – Флуор, а не фтор; Fe – Ферум, а не залізо;

H – Гідроген, а не водень; Hg – Меркурій, а не ртуть; Mn – Манган, а не марганець; I – Іод, а не йод; N – Нітроген, а не азот; Ni – Нікол, а не нікель;

O – Оксиген, а не кисень; Pb – Плюмбум, а не свинець; S – Сульфур, а не сірка;

Sb – Стибій, а не сурма; Si – Силіцій, а не кремній; Sn – Станум, а не олово.

Прості речовини

Назви простих речовин залишаються без змін за винятком: арсен, а не миш'як; манган, а не марганець; бісмут, а не вісмут; стибій, а не сурма. Назви простих речовин пишуться з малої літери.

Складні речовини

Назви складних речовин утворюються на основі назв катіонів та аніонів.

Назви одноатомних катіонів складаються з назв хімічних елементів з додаванням через дефіс слова „іон”:

H^+ – гідроген-іон, а не йон водню; Fe^{2+} – ферум(II)-іон, а не йон заліза(II).

Завжди пишеться слово „йон”, а в словосполученнях – „іон”.

Назви одноатомних аніонів складаються з коренів назв хімічних елементів (іноді спрощених) з суфіксом *-ид* чи *-ід* (після *б, л, м, н, ф*) з додаванням через дефіс слова „іон”:

Cl^- – хлорид-іон, а не йон хлору; S^{2-} – сульфід-іон, а не йон сірки.

Назви аніонів, що містять хімічний елемент в оксигеновому оточенні, складають з кореня назви елемента, суфікса *-ат* та через дефіс слова „іон”. Якщо ж атом елемента знаходиться не в максимальному ступені окиснення, то після суфікса вказують його ступінь окиснення:

SO_4^{2-} – сульфат-іон; SO_3^{2-} – сульфат(IV)-іон.

В окремих випадках назви складних аніонів складають з назв груп атомів з додаванням суфікса *-ид* (*-ід*) та слова „іон”:

OH^- – гідроксид-іон; CN^- – ціанід-іон.

Назви складних сполук

В назвах складних сполук спочатку вказується назва катіона, а потім аніона: NO_2 – нітроген(IV) оксид; $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – ферум (II) гідроксид.

В назвах кислот замість назви катіона (гідроген) додається слово „кислота”: HNO_3 – нітратна кислота; HNO_2 – нітратна(III) кислота.

В назвах солей за наявності декількох різних катіонів чи аніонів їх перераховують згідно українського алфавіту, а в формулах записують у порядку збільшення ступеня окиснення катіона:

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ – алюміній калій сульфат.

В назвах кислих солей до назви аніона додають префікс „гідроген-”. Якщо ж в аніоні є декілька атомів гідрогену, то перед префіксом „гідроген” додають відповідний префікс *ди-* (*ді-*) чи *три-*:

NaHCO_3 – натрій гідрогенкарбонат; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ – кальцій дигідрогенортофосфат.

Те ж стосується основних солей: $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – дигідроксиалюміній хлорид.

Правильні та неправильні вирази в хімічній лексиці

Правильні вирази	Неправильні вирази
алотро'пія	алотропі'я
двовалентний (в словосполученнях „х” ставиться лише перед голосними: двохосновний, але тривалентний)	двохвалентний
ентальпія'	ента'льпія
кори'сної дії	ко'рисної дії
окисни'к	оки'сник
оліїстий	маслянистий
перебіг реакції	протікання реакції
похідна'	по'хідна
слабкий електроліт	слабий електроліт
слаборозчинний	слаборозчинний
стала валентність,	постійна валентність,
стала Авогадро	постійна Авогадро
товкач	пестик
шальки терезів	чашки терезів
шийка колби	горло колби
щавлева кислота	щавелева кислота
сульфатна кислота	сірчана кислота
нітратна кислота	азотна кислота
хлоридна кислота	соляна кислота
естер	складний ефір
етер	простий ефір
кополімер	сополімер
реакції окиснення	реакції окислення

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

Базова (основна)

1. Аналітична хімія. Теоретичні основи якісного та кількісного аналізу: навчально-методичний посібник / М.В. Шевряков, М.В. Повстяний, Б.В. Яковенко, Т.А. Попович. – Херсон: Айлант, 2013. – 404 с.
2. Шевряков М.В. Практикум з аналітичної хімії. Кількісний аналіз. Навчальний посібник / М.В. Шевряков, М.В. Повстяний, Г.О. Рябініна. – Херсон: Вид: «Олді-плюс», 2012. – С. 111.
3. Аналітична хімія. Якісний аналіз неорганічних та органічних речовин: Навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів / М.В. Шевряков, Г.О. Рябініна, С.М. Іванищук, М.В. Повстяний. – Херсон: Олді-плюс, 2017. – С. 223.
4. Аналітична хімія: Навчальний посібник / В.В. Болотов, О.М. Свечнікова, С.В. Колісник, Т.В. Жукова та ін. – Харків: Вид-во НФАУ; Оригінал, 2004. – 480 с.
5. Аналитическая химия в схемах и таблицах: Справочник для студ. фарм. вузов / В.В. Болотов, Т.В. Жукова, Е.Е. Микитенко [и др.]; под общ. ред. В.В. Болотова. – Харьков: Изд-во НФАУ: Золотые страницы, 2002. – 172с.
6. Конспект лекцій по аналитической химии. Количественный анализ: Учеб. пособие для студ. вузов / В.В. Болотов, Е.Н. Свечникова, Т.А. Костина и др.; под ред. В.В. Болотова. – Харьков: Изд-во НФАУ; Оригінал, 2005. – 200с.
7. Державна Фармакопея України: видавництво 1-е. – Харків: РІРЕГ, 2001. – 556 с.
8. Державна Фармакопея України: доповнення 1-го видавництва. – Харків: РІРЕГ, 2004. – 520 с.

Додаткова

9. Шевряков М.В. Лабораторні роботи з аналітичної хімії. Кількісний аналіз / М.В. Шевряков, В.М. Повстяной. – Херсон: ПП Вишемирський В.С., 2009. – 84 с.

10. Основы аналитической химии / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова и др. – М.: Высшая школа, 1999. – 396 с.
11. Загальна та неорганічна хімія: Практикум / Слободяник М.С., Улько Н.В., Бойко К.М., Самійленко В.М. – К.: Либідь, 2004. – 336 с.
12. Набиванець Б.Й. Аналітична хімія природного середовища / Б.Й. Набиванець, В.В. Сухан, Л.В. Калабіна – К.: Либідь, 1996. – 304 с.
13. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний і кількісний аналіз / А.С. Сегеда – К.: ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2003. – 312 с.

ДЛЯ НОТАТОК

ДЛЯ НОТАТОК

Навчальне видання

**ШЕВРЯКОВ Микола Вікторович
РЯБІНІНА Ганна Олександрівна
ПОПОВИЧ Тетяна Анатоліївна**

**ПРАКТИКУМ З АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ
КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ
НЕОРГАНІЧНИХ ТА ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН**

Навчальний посібник

Верстка – Н. Ковальчук

Підписано до друку 11.03.2020 р.
Формат 60x84/16. Папір офсетний. Цифровий друк.
Гарнітура Droid. Умовн. друк. арк. 17,67.
Наклад 300. Замовлення № 2812-187.

Видавництво та друк: «ОЛДІ-ПЛЮС»
вул. Паровозна, 46-А, м. Херсон, 73034
Свідоцтво ДК № 6532 від 13.12.2018 р.

Тел.: +38 (0552) 399-580, +38 (098) 559-45-45,
+38 (095) 559-45-45, +38 (093) 559-45-45
Для листування: а/с 20, м. Херсон, Україна, 73021
E-mail: office@oldiplus.com



ШЕВРЯКОВ Микола Вікторович

Кандидат біологічних наук, доцент кафедри хімії та фармації Херсонського державного університету; автор понад 100 публікацій з питань хімії та біологічної хімії в українських і міжнародних збірниках та журналах, автор 12 підручників та навчальних посібників для студентів університетів



РЯБІНІНА Ганна Олександрівна

Кандидат технічних наук, доцент кафедри хімії та фармації Херсонського державного університету, автор понад 30 публікацій в українських та міжнародних збірниках і журналах; 5 авторських свідоцтв про винаходи; 6 методичних видань



ПОПОВИЧ Тетяна Анатоліївна

Кандидат технічних наук, доцент кафедри хімії та фармації Херсонського державного університету; автор понад 80 публікацій в українських та міжнародних збірниках та журналах, 2 навчальних посібників для студентів університетів; 6 авторських свідоцтв про винаходи

