

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ

Чеботарьов О. М., Топоров С. В.,
Гузенко О. М., Хома Р. Є., Снігур Д. В.

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

ПРАКТИКУМ

до лабораторних робіт для студентів ІІ курсу
факультету хімії та фармації

ОДЕСА
ОНУ
2020

УДК 543.05:543.4:543.5

Ч-343

Рецензенти:

Н. Н. Муратов – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичних основ хімії Одеського національного політехнічного університету;

А. С. Труба – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної хімії та хімічної екології Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

Рекомендовано до друку вченою радою
факультету хімії та фармації ОНУ імені І. І. Мечникова.
Протокол № 3 від 22.10.2019 р.

Чеботарьов О. М.

Ч 343

Аналітична хімія. Кількісний аналіз : практикум для студентів ф-ту хімії та фармації / О. М. Чеботарьов, С. В. Топоров, О. М. Гузенко, Р. Є. Хома, Д. В. Снігур. – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2019. – 80 с.

ISBN 978-617-689-393-6

Практикум складено відповідно до програми курсу «Аналітична хімія». Він містить теоретичні основи методів розділення та концентрування речовин і фізико-хімічних методів, методики виконання лабораторних робіт та контрольні питання до них.

Рекомендований для студентів природничих факультетів при підготовці до занять з навчальних дисциплін «Аналітична хімія», «Аналітична хімія довідка з основами броматології», «Токсикологічна хімія», «Фізико-хімічні методи аналізу», «Сорбційно-спектроскопічні та тест-методи в хімічному аналізі».

УДК 543.05:543.4:543.5

ISBN 978-617-689-393-6

© Чеботарьов О. М., Топоров С. В., Гузенко О. М., 2020

© Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2020

ЗМІСТ

Вступ	6
Розділ 1. МЕТОДИ РОЗДІЛЕННЯ ТА КОНЦЕНТРУВАННЯ	7
Теоретична частина	7
Практична частина	15
Лабораторна робота № 1.1	
РОЗДІЛЕННЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ КАТІОНІВ МЕТОДОМ ОДНОМІРНОЇ ПАПЕРОВОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ	15
Лабораторна робота №1.2	
РОЗДІЛЕННЯ І ВИЯВЛЕННЯ КАТІОНІВ МЕТОДОМ ІОНООБМІННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ	18
Лабораторна робота № 1.3	
ВИЗНАЧЕННЯ ІОНІВ НІКЕЛЮ ПО ВЕЛИЧИНІ ЗОНИ ХРОМАТОГРАМИ	19
Лабораторна робота № 1.4	
КІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ СОЛЕЙ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ІОНООБМІННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ	21
Лабораторна робота № 1.5	
ІОНООБМІННЕ РОЗДІЛЕННЯ ЦИНКУ І МАГНІЮ НА АНІОНІТІ АВ-17 З ПОДАЛЬШИМ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧНИМ ВИЗНАЧЕННЯМ	23
Лабораторна робота № 1.6	
РОЗДІЛЕННЯ ІОНІВ МЕТОДОМ ЕКСТРАКЦІЇ	25
Контрольні питання до розділу 1	27
 Розділ 2. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	29
 2.1. СПЕКТРОСКОПІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	29
Теоретична частина	29
Практична частина	34
Лабораторна робота № 2.1	
ОПТИМІЗАЦІЯ УМОВ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ КУПРУМУ(II) ЗА ДОПОМОГОЮ АМІАКУ	34

Лабораторна робота № 2.2	
ВИЗНАЧЕННЯ ФЕРУМУ(III) З ВИКОРИСТАННЯМ СУЛЬФОСАЛІЦИЛОВОЇ КИСЛОТИ	37
Лабораторна робота № 2.3	
ВИЗНАЧЕННЯ МАНГАНУ ЗА ПЕРІОДАТНИМ МЕТОДОМ	41
Лабораторна робота № 2.4	
ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПЛЮМБУМУ(II) З ПІРІДІЛАЗОРЕЗОРЦИНОМ	43
Лабораторна робота № 2.5	
ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КОБАЛЬТУ У ВИГЛЯДІ ТІОЦІАНАТНОГО КОМПЛЕКСУ	45
Контрольні питання до розділу 2.1	47
2.2. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	49
2.2.1. ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	49
Теоретична частина	49
Практична частина	55
Лабораторна робота № 2.6	
ВИМІРЮВАННЯ pH РОЗЧИНІВ КИСЛОТ, ОСНОВ, СОЛЕЙ ТА ЇХ СУМІШЕЙ	53
Лабораторна робота № 2.7	
ВИЗНАЧЕННЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ ЗА МЕТОДОМ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ	55
Лабораторна робота № 2.8	
ВИЗНАЧЕННЯ ІОНІВ ФЕРУМУ(II) ЗА КОМПЛЕКСОНО-МЕТРИЧНИМ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИМ ТИТРУВАННЯМ	56
Лабораторна робота № 2.9	
ВИЗНАЧЕННЯ ПЛЮМБУМУ(II) В МОДЕЛЬНОМУ РОЗЧИНІ ЗА МЕТОДОМ ОСАДЖУВАЛЬНОГО ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ	58
Лабораторна робота № 2.10	
ОКСИДИМЕТРИЧНЕ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ІОНІВ КОБАЛЬТУ(II)	61

2.2.2. КУЛОНОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ	63
Теоретична частина	63
Практична частина	66
Лабораторна робота № 2.11	
ВИЗНАЧЕННЯ ТІОСУЛЬФАТ-ІОНІВ ЗА МЕТОДОМ КУЛОНОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ	66
2.2.3. ЕЛЕКТРОВАГОВИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ	67
Теоретична частина	67
Практична частина	69
Лабораторна робота № 2.12	
ЕЛЕКТРОВАГОВЕ ВИЗНАЧЕННЯ МІДІ В РОЗЧИНІ СУЛЬФАТУ МІДІ	69
2.2.4. КОНДУКТOMETРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	70
Теоретична частина	70
Практична частина	73
Лабораторна робота № 2.13	
ВИЗНАЧЕННЯ У СУМІШІ СІРЧАНОЇ ТА ОЦТОВОЇ КИСЛОТ ПРИ СУМІСНІЙ ПРИСУТНОСТІ МЕТОДОМ ВИСОКОЧАСТОТНОГО КОНДУКТOMETРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ	73
Лабораторна робота № 2.14	
ВИЗНАЧЕННЯ У СУМІШІ СУЛЬФАТУ МІДІ ТА СІРЧАНОЇ КИСЛОТИ ПРИ СУМІСНІЙ ПРИСУТНОСТІ МЕТОДОМ КОНДУКТOMETРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ	75
Контрольні питання до розділу 2.2	76
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	77

ВСТУП

Аналітична хімія – це наука, яка розробляє теоретичні основи й методи хімічного аналізу. Практичним завданням аналітичної хімії є встановлення хімічного складу речовин або їх сумішей. В свою чергу, аналітична хімія, як одна з провідних дисциплін, останнім часом зазнала значних змін. Постійне зростання вимог до якості промислових матеріалів та продукції сільського господарства, розвиток науки поряд з необхідністю посилення контролю за станом навколишнього середовища, покращення діагностики захворювань людини та тварин – все це викликало появу та розробку цілого ряду прикладних завдань, які вимагають використання методів аналітичної хімії. Таким чином, знання методів аналітичної хімії необхідні практично у всіх сферах діяльності, а дисципліна «Аналітична хімія» в тому, чи іншому об'ємі має місце в навчальному процесі на різних природничих факультетах закладів вищої освіти.

Серед численних методів сучасної аналітичної хімії особливе місце посідають фізико-хімічні (інструментальні) методи аналізу, які свідчать про найтісніший взаємозв'язок всіх методів й ілюструють їх єдиний фундаментальний принцип – зв'язок між фізичною властивістю та кількістю визначуваної речовини.

В даних методичних вказівках викладено короткі теоретичні відомості стосовно основних інструментальних методів аналізу, а також методики відповідних лабораторних робіт, які пропонуються до виконання студентам II курсу факультету хімії та фармації Одеського національного університету імені І. І. Мечникова. Після кожного блоку подано запитання і завдання різної складності, робота над якими сприятиме глибшому засвоєнню навчального матеріалу.

Методичні вказівки складені для студентів природничих факультетів для підготовки до лабораторних занять з дисципліни «Аналітична хімія», а також стануть у нагоді при опануванні дисциплін: «Аналітична хімія доквілля з основами броматології», «Токсикологічна хімія», «Фізико-хімічні методи аналізу», «Сорбційно-спектроскопічні та тест-методи в хімічному аналізі».

Правила оформлення лабораторних робіт

Після ознайомлення з теоретичними основами методу та правилами техніки безпеки виконання лабораторної роботи в робочий зошит записують методику експерименту, хімічні рівняння відповідної реакції, всі отримані дані експериментальних досліджень та спостережень, проведені розрахунки.

РОЗДІЛ 1. МЕТОДИ РОЗДІЛЕННЯ ТА КОНЦЕНТРУВАННЯ

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Хроматографія

Під хроматографією розуміють процес розділення сумішей речовин, заснований на кількісних відмінностях властивостей компонентів при безперервному перерозподілі їх між двома контактуючими фазами, одна з яких нерухома, а інша має постійний напрямок руху (рухома фаза).

Хроматографію використовують у наступних випадках:

- для розділення складних сумішей на компоненти;
- для визначення ступеня чистоти або однорідності хімічних сполук;
- ідентифікації речовин;
- кількісного визначення компонентів суміші.

Існують різні варіанти класифікації хроматографічних методів, в основі яких лежить:

I. Агрегатний стан рухомої фази:

1. Рідинна хроматографія.
2. Газова хроматографія:
 - а) газотверда (газо-адсорбційна);
 - б) газорідинна.

II. Механізм розділення:

1. Адсорбційна (рідинна, газова).
2. Розподільна.
3. Осадова.

4. Іонообмінна.

III. Техніка виконання аналізу:

1. Колонна.
2. Капілярна.
3. Площинна (паперова, тонкошарова).

Розподільна хроматографія

Розподільна хроматографія заснована на розходженні величин коефіцієнтів розподілу окремих компонентів між рухомою і нерухомою фазами. Для хроматографування необхідна наявність двох фаз: нерухомої (полярні розчинники: вода, метиловий спирт) і рухомої (менш полярні рідини, що не змішуються з водою: хлороформ і ін.), а також твердого носія (папір, силікагель, алюмінію оксид).

Особливо важливе значення мають такі види розподільної хроматографії: паперова і тонкошарова.

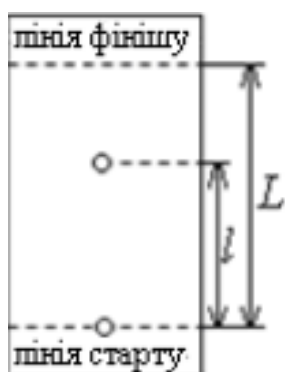
Розподільна хроматографія на папері

Цей спосіб заснований на різному розподілі речовин суміші між двома рідинами, що не змішуються.

У якості носія нерухомої фази використовують хроматографічний папір, що утримує у своїх порах воду (нерухомий розчинник). При обробці паперу розчинником, нанесені на папір речовини, які визначають, переходять у рухому фазу і, рухаючись з різними швидкостями по капілярах паперу, розділяються, утворюючи хроматограму.

Паперову хроматографію поділяють на:

- ◇ висхідну – одержують під час пересування рухомого розчинника по порах паперу знизу нагору;
- ◇ нисхідну – одержують під час пересування рухливого розчинника по порах паперу зверху вниз;
- ◇ кругову – одержують під час пересування рухомого розчинника по колу.



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

Здатність речовини до пересування на папері характеризується величиною R_f , що показує відношення швидкості руху речовини (l), яку визначають, до швидкості руху розчинника (L).

Розподільна хроматографія в тонкому шарі сорбенту

Тонкошарова хроматографія є одним з найбільш зручних, швидких і досить точних методів розподілу й ідентифікації як органічних, так і неорганічних сполук.

Розрізняють тонкошарову хроматографію з закріпленим шаром сорбенту (сорбент закріплюють на пластині за допомогою фіксатора) і з незакріпленим шаром. Як сорбент використовують силікагель, алюмінію оксид і ін.

Хроматографування проводять у спеціальних для цього камерах.

Нанесення досліджуваних проб і хроматографування виконують аналогічно методу паперової хроматографії, використовуючи приведену нижче методику.

Хроматографія в тонкому шарі сорбенту має ряд переваг перед паперовою хроматографією:

- можливість використання в якості нерухомі фази різноманітних сорбентів;
- висока швидкість процесу хроматографування;
- можливість використання агресивних рухомих фаз, що взаємодіють з папером;
- можливість використання для проявлення хроматограм агресивних реагентів, які взаємодіють з папером.

Для кількісної оцінки здатності розділення речовин розраховують величини R_f . Щоб уникнути впливу будь-яких побічних факторів на значення R_f , звичайно використовують метод свідків. Свідки – стандартні речовини, які хроматографують

паралельно з речовиною, яку досліджують. Співпадання значень R_f досліджуваної речовини й взятої в ролі свідка дає можливість установлювати їх тотожність.

Устаткування

Для проведення хроматографічних досліджень необхідне наступне обладнання:

- хроматографічна камера;
- розчинник або систему розчинників для хроматографування;
- фільтрувальний папір, насичений нерухомою фазою або готові для тонкошарової хроматографії пластини;
- розчини досліджуваних речовин.

Методика проведення хроматографічних визначень

Проведення висхідної паперової або тонкошарової хроматографії складається з наступних операцій:

1. Підготовка хроматографічної камери

У хроматографічну камеру, що представляє собою скляний посуд із притертою кришкою (рис. 1.1), вносять систему розчинників для хроматографування (рухома фаза), ретельно закривають камеру і залишають не менш чим на 2 години для насичення.

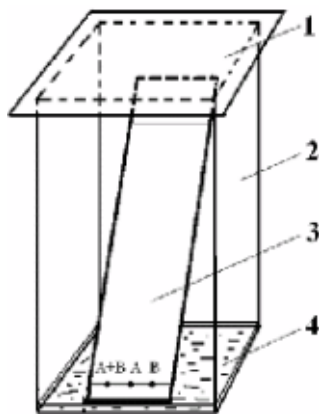


Рис. 1.1. Хроматографічна камера:

- 1 – кришка,
- 2 – батарейний стакан;
- 3 – хроматографічна пластина,
- 4 – елюент.

2. Підготовка хроматографічного паперу і пластин

Хроматографічний папір, нарізаний відповідно до форми і розміру камери, просочують нерухомою фазою (наприклад, буферним розчином), висушують.

Пластину «Silufol» розрізають на смуги визначеної ширини відповідно до розмірів хроматографічної камери.

3. Нанесення розчинів аналізованих речовин

На висушеному папері або пластині «Silufol» на відстані $1 \div 2$ см від краю відзначають олівцем лінію «старт», а через 10 см лінію «фініш». На лінії «старт» крапками позначають місця нанесення проб так, щоб між ними була відстань $2,5 \div 3,0$ см, а від краю смуги $1,5 \div 2,0$ см. Досліджувані розчини наносять мікропіпеткою або капіляром. Після поглинання розчини наносять ще раз, при цьому діаметр плями повинний бути не більш ніж 0,5 см. Хроматографічний папір або пластину поміщають у камеру для хроматографування.

4. Проявлення хроматограм і обчислення хроматографічних констант

Хроматографування закінчують, коли розчинник досягає лінії "фініш". Папір або пластину висушують. Виявляють хроматограму в УФ-світлі, парами йоду, наносять (або обприскують) розчин відповідного проявника.

Іонообмінна хроматографія

Даний метод заснований на оборотному, стехіометричному обміні іонів, які знаходяться в досліджуваному розчині, на іони, що входять до складу іонообмінника.

Іонообмінники – це органічні високомолекулярні сполуки, що обмежено набухають у водних розчинах електролітів або в полярних розчинниках і мають іоногенні групи. В залежності від здатності іонообмінника обмінювати катіони або аніони, вони відповідно розділяються на катіоніти і аніоніти. Існують іоніти, що виявляють амфотерні властивості та здатні обмінювати і катіони, і аніони.

Від ступеня дисоціації іоногенних груп залежить ступінь кислотності або основності іоніту. Відповідно до цього розрізняють такі іоніти:

- сильнокислотні катіоніти, що містять сильнодисоційовані кислотні групи (сульфо-кислотні, фосфорно-кислотні);

- слабокислотні катіоніти, що містять слабодисоційовані кислотні групи (карбоксильні, фенольні);
- високоосновні аніоніти, що містять четвертинні амонійні або піридинові угруповання;
- низькоосновні аніоніти, що містять первинні, вторинні, третинні аміногрупи.

Якість іонообмінних смол характеризують їх сорбційною ємністю і хімічною стійкістю.

Активність сорбенту (ємність) умовно характеризують кількістю електроліту, що поглинається одиницею маси або об'ємом сорбенту.

Процес іонного обміну можна представити наступними рівняннями:

- катіонний процес: $RH + KtAn \rightarrow RKt + HAn$

- аніонний процес: $ROH + KtAn \rightarrow RAn + KtOH$,

де RH, ROH – робочі форми катіоніту й аніоніту відповідно; RKt, RAn – сольові форми катіоніту й аніоніту відповідно; KtAn – сіль складу: катіон Kt^+ , аніон An^- , що приймає участь в іонному обміні; HAn, KtOH – кислота і основа відповідно, які виділилися в процесі іонного обміну.

Кількісний аналіз методом іонообмінної хроматографії складається з наступних операцій:

- 1) підготовка іоніту і заповнення сорбційної колонки;
- 2) регенерація іоніту;
- 3) пропускання досліджуваного розчину через шар іоніту;
- 4) визначення речовини, яку досліджують, у фазі сорбенту або після проведення десорбції в елюаті за допомогою хімічного або фізико-хімічного методу.

Екстракція

Екстракція – це процес переносу розчиненої речовини з однієї рідкої фази в іншу, що не змішується з нею, рідку фазу. У якості однієї рідкої фази звичайно буває вода, а в якості другої – органічний розчинник.

Екстракційний реагент – це реагент, що утворює з іонами металів комплексні сполуки, які здатні екстрагуватися.

Екстрагент – це органічний розчинник (суміш розчинників), що містить (або не містить) екстракційний реагент і елемент, який екстрагуємо, а також речовини з водної фази.

Екстракт – це органічна фаза, відділена від водної фази, яка містить екстраговані сполуки.

Реекстракція – це процес зворотного вилучення речовин з органічної фази у водну.

Реекстрагент – це розчин, який використовують для реекстракції.

Основна умова екстракції будь-яких речовин – електронейтральність і низька полярність екстрагованих речовин.

При виборі органічного розчинника (ОР), важливою характеристикою є його густина. Якщо густина ОР більше густини води, органічна фаза знаходиться знизу, а якщо густина ОР менше густини води, органічна фаза розташовується зверху.

Для екстракції органічних речовин і координаційних сполук елементів використовуються органічні розчинники різної природи:

- вуглеводні (гексан, циклогексан, бензол, толуол);
- хлорпохідні вуглеводнів (хлороформ, чотирьоххлористий вуглець);
- спирти (ізоаміловий, *n*-бутиловий, ізобутиловий, циклогексанол);
- прості і складні етери (діетиловий етер, амілацетат, бутилацетат);
- кетони (метилізобутилкетон, метилетилкетон, циклогексанон).

При виборі ОР необхідно враховувати: природу ОР, діелектричну проникність, сольватуючі властивості, а також здатність брати участь у кислотно-основних взаємодіях.



Рис. 1.2.
Ділильні
воронки
для
проведення
екстракції

Екстракцію можна проводити, використовуючи ділильні воронки (рис. 1.2), у які вносять усі необхідні реагенти і екстрагент. Після цього ділильну воронку закривають скляною пробкою і, притискаючи пробку вказівним пальцем, збовтують або плавно перевертають воронку протягом певного часу, звичайно $2 \div 3$ хв. Після розшарування фази розділяють за допомогою крана і працюють з кожною фазою окремо.

Метод екстракції широко застосовується в аналітичній хімії:

- для зниження межі виявлення і підвищення вибіркової реакцій;
- для розділення, виявлення елементів і концентрування їх "слідів";
- для вивчення реакцій комплексоутворення, стану речовини в розчині.

Методом екстракції можна визначити відповідні катіони дробовим методом, використовуючи реакції утворення катіонами забарвлених комплексів, наприклад, з органічними реагентами, з врахуванням впливу рН і речовин, що маскують, на екстракцію цих комплексів.

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Лабораторна робота № 1.1

РОЗДІЛЕННЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ КАТІОНІВ МЕТОДОМ ОДНОМІРНОЇ ПАПЕРОВОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

Оформлення практичної роботи. У робочому журналі слід записати умови хроматографування: розчинник, спосіб підведення розчинника, час хроматографування, проявник. Після прояви потрібно виміряти величини l і занести їх у журнал, а хроматограму наклеїти. Слід пам'ятати, що забарвлення зон, отриманих за допомогою летких реагентів (NH_3 , ацетон), з часом зникає. Тому рекомендується такі зони розфарбувати кольоровими олівцями.

Прилади та реактиви:

Розділення проводять в закритих камерах, оскільки необхідно уникати випаровування розчинника зі смужки паперу. Можна використовувати циліндр з притертою кришкою, до якої за допомогою гачка кріпиться смужка хроматографічного паперу шириною 2 см і довжиною 20 см.

Система розчинників (водн. р-н HCl – ацетон) повинна бути внесена в циліндр заздалегідь для насичення атмосфери камери парами розчинника.

Хід роботи

Метод висхідної хроматографії найбільш часто застосовують для розділення речовин. Перевагою цього методу є простота апаратури; введення рухомої фази здійснюється простим зануренням смуги паперу в посудину з рухомою фазою. Найбільш повне розділення речовин досягається, якщо R_f цих речовин значно різняться. Максимальна довжина хроматограм зазвичай 30 см. Цей метод з успіхом був використаний для розділення і виявлення катіонів в одній з наступних комбінацій:

1. Ni^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} ;
2. Al^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} ;
3. Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} ;
4. Zn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} ;
5. Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} ;
6. Pb^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

Для визначення положення кожного компонента на хроматограмі необхідно знати величини R_f . Для системи розчинників вода – HCl – ацетон (8 об.% конц. HCl , 5 % води, 87 % ацетону) величини R_f встановлені і наведено в табл. 1.1.

Таблиця 1.1

Значення R_f деяких катіонів

Катіон	R_f	Катіон	R_f
Cr^{3+}	0,02	Pb^{2+}	0,70
Ni^{2+}	0,13	Cu^{2+}	0,77
Al^{3+}	0,15	Zn^{2+}	0,94
Mn^{2+}	0,25	Fe^{3+}	1,0
Co^{2+}	0,54		

Нанесення зразка на смужку хроматографічного паперу

На відстані 2 см від краю паперової смужки олівцем проводять стартову лінію. З капіляра в середині цієї лінії наносять краплю досліджуваного розчину або розчину з осадом. При цьому не слід розчин капати, а необхідно притиснути капіляр до паперу, тобто наносити розчин так, щоб крапля не розпливалася (чим менше її розмір, тим чіткішою буде хроматограма). Діаметр плями зазвичай складає 2-3 мм. Пляму обводять олівцем і висушують. Цю операцію повторюють 4-5 разів.

Отримання хроматограми

Смужку хроматографічного паперу з нанесеною краплею досліджуваного розчину опускають більш ніж на 0,5 см у розчинник. Пляма не повинна занурюватися в розчинник. Паперова смужка не повинна торкатися стінок циліндра. Тривалість хроматографування

становить зазвичай 1,5-2 ч. Процес припиняють після того, як розчинник пройде від лінії старту не менше 10 см. Після цього паперову смужку виймають, відзначають положення фронту розчинника і ретельно висушують. Вимірюють відстань між стартовою лінією і фронтом розчинника L . Потім по табличних R_f і експериментально знайденою величиною L обчислюють l – висоту підйому зони кожного катіона із заданої комбінації.

Виявлення катіонів

Більшість катіонів утворюють невидимі зони, тому для їх виявлення хроматограму обробляють розчинами органічних і неорганічних реагентів-проявників (табл. 1.2).

Таблиця 1.2

Катіон	Реагенти	Колір зони
Cr^{3+}	2М р-н NaOH, 3% р-н H_2O_2 , бензидин	синій
Ni^{2+}	діметілгліоксим, пари аміаку	рожевий
Al^{3+}	алізарин, пари аміаку	червоний
Mn^{2+}	бензидин, 2М р-н NaOH	синій
Co^{2+}	тіоцианат калію, насич. р-н	синій
Pb^{2+}	йодид калію	жовтий
Cu^{2+}	гексаціаноферрат (II) калію	буро-червоний
Zn^{2+}	дитизон у CCl_4	червоний
Fe^{3+}	гексаціаноферрат (II) калію	синій

Капіляром з реагентом для виявлення катіона доторкаються тільки до ділянки хроматограми на висоті розміщення зони даного компонента. Поява характерного забарвлення підтверджує присутність катіона в досліджуваному розчині.

Лабораторна робота № 1.2

РОЗДІЛЕННЯ І ВИЯВЛЕННЯ КАТІОНІВ І АНІОНІВ МЕТОДОМ ІОНООБМІННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

Хроматографічне виявлення забарвлених катіонів

При сорбції забарвлених аквакомплексів іонів металів катіонообмінником типу оксиду алюмінію, який забарвлений у білий колір, одержують кольорові *внутрішні хроматограми*. У процесах, що відбуваються на оксиді алюмінію, основну роль грає іонний обмін. Al_2O_3 (кисла форма) взаємодіє з катіонами завдяки наявності на поверхні сорбенту гідроксильних груп.

Метод може бути використаний для виявлення катіонів в одній з наступних комбінацій розчинів відповідних солей:

- | | |
|--|---|
| 1. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{Cr}(\text{NO}_3)_2$ | 4. $\text{NiCl}_2 + \text{FeCl}_3$ |
| 2. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{FeCl}_3$ | 5. $\text{NiCl}_2 + \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ |
| 3. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ | 6. $\text{FeCl}_3 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{CuSO}_4$ |

Хід роботи

Змішують у рівних об'ємах розчини зазначених вище солей. У сорбційну колонку (діаметром $5 \div 8$ мм), заповнену катіонообмінником Al_2O_3 (кисла форма), вносять $0,5 \div 1,0$ мл досліджуваного розчину. Як тільки рівень розчину досягне рівня катіонообмінника, додають у колонку 1 мл дистильованої води. Після того як елюент досягає кінця стаціонарної фази, спостерігають утворення забарвлених зон окремих катіонів. За кольором останніх, роблять висновки про наявність того чи іншого катіону в аналізованому розчині.

Лабораторна робота № 1.3

ВИЗНАЧЕННЯ ІОНІВ НІКЕЛЮ

ПО ВЕЛИЧИНІ ЗОНИ ХРОМАТОГРАМИ

Прилади та реактиви:

1. Колонки ємністю 25 мл;
2. Мірні циліндри на 10 мл;
3. Воронка діаметром 5 см;
4. Піпетка на 10 мл;
5. Піпетка Мора на 1 мл;
6. Окис алюмінію безводний (сух.);
7. Диметилгліоксим (сух.);
8. Стандартний розчин нікелю, 0,1 моль/л;
9. Скляна паличка;
10. Лінійка

В основу кількісного визначення речовини за величиною зони покладена головна особливість осадових хроматограм, пов'язана з рівномірним розподілом речовин в зоні, тобто пропорційна залежність між розмірами зон осадових хроматограм і концентрацією досліджуваного розчину.

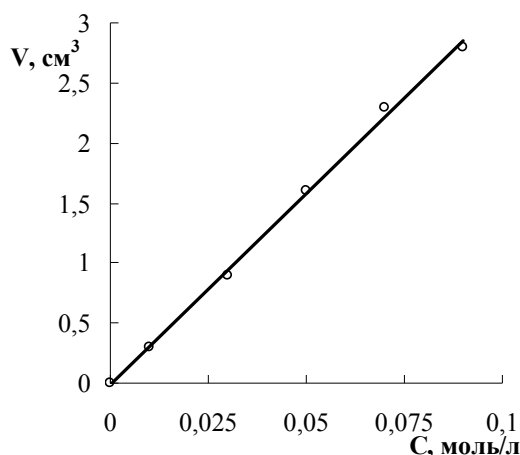


Рис. 1.3. Калібрувальний графік залежності об'ємів зон хроматограми від концентрації нікелю(II)

Сутність зазначеного методу полягає в тому, що для кожної речовини, що визначається, попередньо будують калібрувальний графік залежності величини зон хроматограм від концентрації розчинів, а потім при тих же умовах отримують осадову хроматограму аналізованого розчину і з графіку знаходять його концентрацію (рис. 1.3). Остання може бути виражена в будь-яких одиницях.

Хід роботи

Побудова калібрувального графіка. Для визначення іонів нікелю в розчині по висоті зони хроматограми попередньо будують криву залежності зміни розмірів зон осадових хроматограм від концентрації розчинів солі нікелю.

У колонки з однаковими внутрішніми діаметрами вносять суміш осаджувача і носія. Суміш готують ретельним перемішуванням безводного окису алюмінію (Al_2O_3) з диметилгліоксимом (ДМГ) в сухому вигляді в співвідношенні 100:1. Колонки заповнюють сумішшю на 2/3 їх висоти (5 см).

Паралельно готують серію розчинів солі нікелю, шляхом послідовного внесення до мірних циліндрів на 10 мл 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 9,0 мл стандартного розчину нікелю з концентрацією 0,1 моль/л. Потім доводять до мітки (10 мл) дистильованою водою.

У колонки вносять по 1 мл зазначених розчинів. Через 3-5 хв. після повного вбирання розчинів проводять вимірювання висоти зони диметилгліоксимата нікелю (мм). Для кожної концентрації розраховують об'єм забарвленої зони (см^3) за формулою:

$$V_{\text{забарвл. зони}} = \pi R^2 h,$$

де h – висота шару забарвленої зони; R – радіус колонки.

Потім будують калібрувальний графік (рис. 1.3).

Методика визначення нікелю(II). Для визначення іонів нікелю в розчині невідомої концентрації готують колонку, як зазначено вище. Вносять в колонку 1 мл досліджуваного розчину солі нікелю. Після закінчення 3-5 хв проводять вимірювання зони хроматограми. На підставі величини зони по попередньо побудованому графіку знаходять концентрацію досліджуваної речовини в розчині.

Лабораторна робота № 1.4

КІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ СОЛЕЙ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ІОНООБМІННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

Прилади та реактиви:

1. Бюретка об'ємом 25 мл;
2. Хімічний стакан об'ємом 50 мл;
3. Мірна колба об'ємом 100 мл;
4. Конічна колба об'ємом 100 мл;
5. Воронка діаметром 5 см;
6. Піпетка об'ємом 10 мл;
7. Катіоніт КУ-2-8, 5 г;
8. Стандартний розчин NaOH, 0,1000 М;
9. Стандартний розчин HCl, 0,1000 М;
10. Розчин HCl, 3 %-ий;
11. Розчин фенолфталеїну;
12. Розчин метилового оранжевого;
13. Скловата;
14. Досліджувані солі:
 - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $M_{\frac{1}{2}}(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 161,10$ г/моль;
 - $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $M_{\frac{1}{1}}(\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 136,08$ г/моль;
 - $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $M_{\frac{1}{2}}(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 123,30$ г/моль;
 - $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $M_{\frac{1}{2}}(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 143,80$ г/моль.

Хід роботи

1. Бюретку заповнюють катіонітом на дві третини її обсягу. Слід пам'ятати, що **над зернами катіоніту постійно повинен перебувати шар рідини не менше 1 см.**

Катіоніт КУ-2-8 перед кожним аналізом переводять в Н-форму. Для цього через хроматографічну колонку пропускають 40 мл водного розчину HCl (3 %), одночасно зливають рідину з колонки через носик бюретки. Зливання припиняють, коли рівень кислоти стане на 1 см вище зерен катіоніту в колонці. Залишають рідину на

30 хв. у колонці, потім поступово промивають колонку дистильованою водою до нейтральної реакції по метиловому оранжевому. Таким же чином регенерують катіоніт.

2. Кількісний аналіз солей. Зважують по 1 г відповідної солі на аналітичних вагах в бюксах. Наважку розчиняють у мірній колбі об'ємом 100 мл. Доводять до мітки дистильованою водою і перемішують. Кількісно переносять 10 мл розчину в колонку. Швидкість проходження аналізованого розчину солі через колонку регулюють затискачем. Швидкість проходження розчину – 1-2 краплі в 1 с. Рідину в колонці підтримують на одному рівні, підливаючи дистильовану воду. Фільтрат збирають у конічну колбу об'ємом 100 мл. Промивання продовжують до зникнення кислої реакції по метиловому оранжевому.

Зібраний фільтрат містить вільну кислоту, що утворилась, кількість якої еквівалентна кількості поглинених колонкою катіонів аналізованої солі. Кислоту відтитровують розчином гідроксиду натрію у присутності індикатору фенолфталеїн (1-2 краплі) до появи рожевого забарвлення.

За об'ємом витраченого на титрування розчину лугу обчислюють титр солі T_X і масову частку чистої солі у наважці – $C_{\%X}$ за формулами:

$$T_X = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M_E}{V_X \cdot 1000};$$

$$C_{\%X} = \frac{T_X \cdot V_K \cdot 100}{m}.$$

де C_{NaOH} – молярна концентрація розчину NaOH (0,1 н);

V_{NaOH} – об'єм розчину NaOH, витраченого на титрування, мл;

V_X – об'єм піпетки (10 мл);

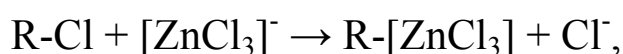
V_K – об'єм мірної колби (100 мл);

m – наважка солі, розчинена у мірній колбі, об'ємом 100 мл;

M_E – молярна маса еквіваленту солі.

Лабораторна робота № 1.5
ІОНООБМІННЕ РОЗДІЛЕННЯ ЦИНКУ І МАГНІЮ
НА АНІОНІТІ АВ-17-8 З ПОДАЛЬШИМ
КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧНИМ ВИЗНАЧЕННЯМ

Для розділення катіонів Zn^{2+} і Mg^{2+} використовують здатність іонів цинку утворювати хлоридні комплекси $[ZnCl_3]^-$. Іони Mg^{2+} не утворюють таких комплексів. При проходженні через колонку з аніонітом АВ-17 в Cl-формі розчину, що містить Mg^{2+} та $[ZnCl_3]^-$, відбувається поглинання останніх:



при цьому іони Mg^{2+} залишаються у фільтраті. Іони Zn^{2+} вилучають з іоніту дистильованою водою. При цьому хлоридний комплекс руйнується і цинк переходить у елюат.

Прилади та реактиви:

1. Хімічний стакан об'ємом 50 мл;
2. Мірна колба об'ємом 100 мл;
3. Конічна колба об'ємом 100 мл;
4. Воронка діаметром 5 см;
5. Піпетка об'ємом 10 мл;
6. Аніоніт АВ-17 в Cl-формі;
7. Стандартний розчин $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 1,0000 н (0,5000 М) готують шляхом розчинення наважки 28,7 г солі в мірній колбі об'ємом 100 мл;
8. Стандартний розчин $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,0500 н (0,0250 М) готують шляхом розчинення наважки 1,23 г солі в мірній колбі об'ємом 100 мл;
9. Стандартний розчин Трилону Б, 0,0500 н;
10. Еріохром чорний Т (сух.);
11. Розчин HCl, 1:3;
12. Гідроксид амонію, 10 %;
13. Аміачний буферний розчин;
14. Розчин метилового оранжевого;
15. Скловата.

Хід роботи

У стакан об'ємом 50 мл поміщають по ≈ 5 мл 0.05 н розчину MgSO_4 і по ≈ 5 мл 1 н розчину ZnSO_4 . До отриманого розчину додають 10 мл HCl (1:3) і пропускають через колонку з аніонітом АВ-17-8 в Cl -формі зі швидкістю 1-2 краплі в секунду.

➤ Визначення іонів Mg^{2+}

Елюат, що містить іони Mg^{2+} збирають у мірну колбу № 1 місткістю 100 мл.

Потім промивають колонку від іонів $\text{Mg}^{2+} \approx 20$ мл HCl (1:3). Доводять до мітки дистильованою водою.

Іони Mg^{2+} визначають комплексометрично з еріохромом чорним Т наступним чином. У колбу для титрування вносять аліквоту 10 мл розчину з колби № 1, додають індикатор метилоранж (червоний колір розчину). Нейтралізують кислоту аміаком (10 % NH_4OH) до жовтого забарвлення. Потім додають 5 мл аміачного буфера і вносять ЕХЧ-Т на кінчику шпателя. Титрують розчином трилону Б (0,0500 н) до переходу забарвлення розчину з винно-червоного в синій (темно-зелений від метилового оранжевого).

Вміст магнію визначають за формулою:

$$Q_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{V_{\text{Тр.Б}} \cdot N_{\text{Тр.Б}} \cdot M_{\frac{1}{2}}(\text{Mg}^{2+}) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{ал.}} \cdot 1000}, \text{ г}$$

➤ Визначення іонів Zn^{2+}

Промивають аніоніт АВ-17-8 від іонів цинку ≈ 70 мл дистильованої води, при цьому комплекс $[\text{ZnCl}_3]^-$ руйнується і Zn^{2+} переходить у розчин.

Елюат, що містить іони Zn^{2+} збирають у мірну колбу № 2 на 100 мл і доводять до мітки дистильованою водою.

Іони Zn^{2+} визначають комплексометрично з еріохромом чорним Т наступним чином. У колбу для титрування вносять аліквоту 10 мл розчину з колби № 2, додають індикатор метилоранж (червоний колір розчину). Нейтралізують аміаком (10 % NH_4OH) до жовтого забарвлення розчину. Потім додають 5 мл аміачного буферу і вносять

ЕХЧ-Т на кінчику шпателя. Титрують трилоном Б (0,0500 н) до переходу забарвлення розчину з винно-червоного в синій.

Вміст цинку визначають за формулою:

$$Q_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{V_{\text{Тр.Б}} \cdot N_{\text{Тр.Б}} \cdot M_{\frac{1}{2}}(\text{Zn}^{2+}) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{ал.}} \cdot 1000}, \text{ г}$$

де $N_{\text{Тр.Б}}$ – нормальність Трилону Б, н;

$V_{\text{Тр.Б}}$ – об'єм Трилону Б, витрачений на титрування, мл;

$M_{\frac{1}{2}}(\text{Mg}^{2+})$, $M_{\frac{1}{2}}(\text{Zn}^{2+})$ – еквівалентна маса Mg^{2+} и Zn^{2+} відповідно;

$V_{\text{м.к.}}$, $V_{\text{ал.}}$ – об'єм мірної колби та об'єм аліквоти відповідно.

Лабораторна робота № 1.6 **РОЗДІЛЕННЯ ІОНІВ МЕТОДОМ ЕКСТРАКЦІЇ**

Хід роботи

Екстракцію проводять в ділильних воронках. Після зливання всіх необхідних реагентів і екстрагента ділильну воронку закривають скляною пробкою і, притримуючи пробку вказівним пальцем, збовтують або плавно перевертають воронку протягом певного часу, зазвичай 2-3 хв. Після розшаровування фази розділяють за допомогою крана і працюють з кожною фазою окремо. Якщо у водній фазі необхідно далі проводити екстракцію інших елементів, її поміщують в ділильну воронку. Якщо водна фаза – нижній шар, її зливають через кран в іншу ділильну воронку. Якщо водна фаза – верхній шар, органічну фазу зливають, а водну фазу залишають в тій же воронці.

Для вилучення речовини з органічної фази використовують екстракцію. До органічної фази в ділильній воронці додають реекстрагент, закривають ділильну воронку та протягом необхідного часу (так само як при екстракції) струшують. Після розшаровування поділяють фази і виявляють необхідний елемент в реекстракті.

Реекстракція може бути використана і для розділення елементів, що знаходяться в органічній фазі. Для цього вибірково вилучають окремі елементи, використовуючи специфічні реекстрагенти.

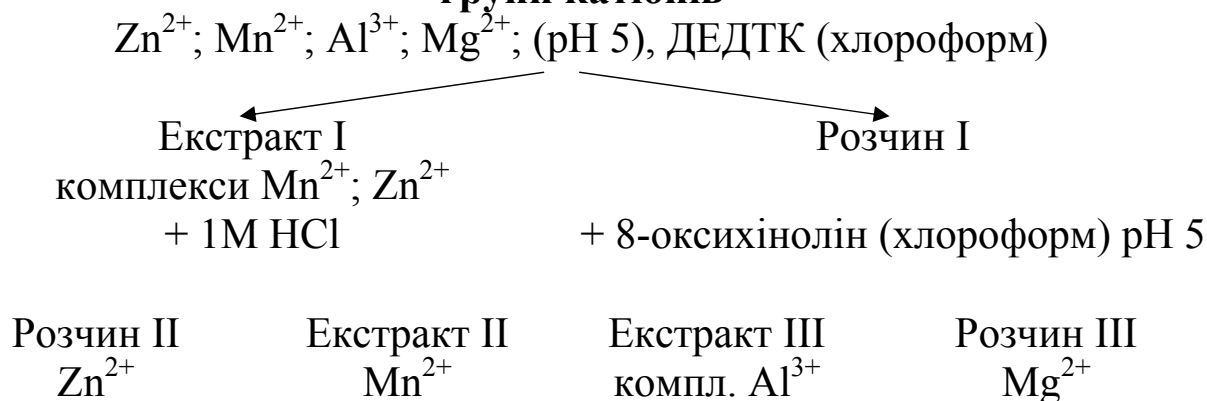
Для екстракційного вилучення іонів металів з розчинів використовують численні органічні реагенти. Наприклад, дитизон, 8-оксихінолін і діетилдитіокарбамат є груповими реагентами, так як утворюють комплекси з багатьма катіонами. Однак, регулюючи рН розчину, можна проводити екстракцію вибірково (табл. 1.3).

Таблиця 1.3

**Екстракція комплексних сполук деяких катіонів
хлороформом у вигляді комплексів**

Катіон	Колір комплексу	Область рН екстракції
Дитизонати		
Co^{2+}	рожевий	3,5 – 10
Mn^{2+}	темно-червоний	8,0 – 10 (NH_4OH)
Ni^{2+}	фіолетовий	4,0 – 10
Zn^{2+}	червоний	2,5 – 10
Bi^{3+}	червоно-коричневий	0,2 – 1,5 (HCl)
8-оксихіноляти		
Fe^{3+}	жовтий	1,2 – 5,5
Mn^{2+}	жовтий	6,4 – 10
Ni^{2+}	жовто-оранжевий	2,6 – 10
Zn^{2+}	жовто-оранжевий	4,0 – 10
Al^{3+}	жовтий	5,0 ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$)
Mg^{2+}	жовтий	9,0 – 10 ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$)
Діетилдитіокарбамати		
Mn^{2+}	винно-червоний	1,0 – 10
Zn^{2+}	білий	1,0 – 10
Fe^{3+}	коричневий	0 – 5 (CH_3COOH)
Co^{2+}	зелений	0 – 10
Ni^{2+}	жовто-зелений	0 – 8

**Приклад схеми екстракційного методу розділення
групи катіонів**



Визначення іонів:

- 1) Zn^{2+} – з розчину II екстракцією дитизоном в CCl_4 при рН 6.
- 2) Mn^{2+} – з екстракту II реакцією з бензидином, попередньо упарив екстракт з 1 мл конц. HNO_3 .
- 3) Al^{3+} – по жовтому забарвленню екстракту III.
- 4) Mg^{2+} – з розчину III магнезоном I.

Контрольні питання до розділу 1

1. Хроматографія як метод розділення та концентрування. Класифікація і характеристика хроматографічних методів аналізу за агрегатним станом фаз.
2. Дайте визначення поняттю: термодинамічна константа розподілу. Для якого типу часток константа розподілу дорівнює коефіцієнту розподілу?
3. Розподільна хроматографія. Кількісні характеристики та класифікація за технікою виконання експерименту.
4. Екстракція. Умови екстракції. Кількісні характеристики процесу екстракції.
5. Способи проведення екстракції. Типи сполук, що екстрагуються. Швидкість екстракції.
6. Які існують варіанти екстракційного вилучення іонів металу? Особливості їх використання.
7. Іонний обмін і іонообмінна хроматографія, їх застосування для розділення неорганічних і органічних речовин.

8. Тонкошарова та паперова хроматографія, техніка виконання, застосування в якісному аналізі.
9. При хроматографуванні розчинів Cr^{3+} і Co^{2+} були визначені відстані від стартової лінії до центра плями кожного з них 0,22 та 5,94 см відповідно, а відстань від стартової лінії до лінії фронту розчинника 11 см. Визначте R_f для кожної з речовин.
10. При хроматографуванні розчинів глюкози та лактози були визначені відстані від стартової лінії до центра плями кожного з них 4,6 та 2,3 см відповідно, а відстань від стартової лінії до лінії фронту розчинника 10 см. При наступному хроматографуванні розчину отримали пляму на відстані 5,52 см від стартової лінії, а розчинник пройшов при цьому 12 см. Яка речовина була в розчині?
11. Наважку KNO_3 масою 0,5525 г розчинили у воді і отриманий розчин пропустили через аніоніт в OH -формі. Елюат відтитрували $23,15 \text{ см}^3$ 0,1025М розчином HCl . Визначте масову долю KNO_3 .
12. Розрахуйте кількість екстракцій, необхідних для вилучення 95 % речовини органічним розчинником (порціями по 2 мл) з 20 мл 0,1 М водного розчину, якщо $D=10$.
13. Який повинен бути мінімальний коефіцієнт розподілу, щоб вилучити 99 % речовини з 100 мл водного розчину екстракцією п'ятьма порціями бензену по 10 мл?
14. Коефіцієнт розподілу речовини Z між n -гептаном та водою дорівнює 6,25. Розрахуйте концентрацію Z в процентах, яка залишилася в 50,0 мл водної фази з вихідною концентрацією — 0,12 М, після екстракції однією порцією n -гептану об'ємом 10,0 мл.
15. Визначте, чому дорівнюватиме фактор вилучення дитизону, якщо об'єм водного розчину 50 мл, об'єм CCl_4 10 мл, а коефіцієнт розподілу $2,2 \cdot 10^4$.

Розділ 2. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

2.1. Спектроскопічні методи аналізу

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

До спектроскопічних належить низка методів, які ґрунтуються на отриманні та вивченні спектрів атомів, молекул, іонів, які є найважливішими характеристиками здатності цих частинок до випромінювання чи поглинання електромагнітного випромінювання. Спектр може бути дискретним чи суцільним. Дискретні спектри характерні для атомів та іонів, суцільні – для молекул і радикалів. Спектр зображають графічно, відкладаючи на осі ординат відповідну характеристику випромінювання чи поглинання, а на осі абсцис – величину, яка характеризує енергію (частота, довжина хвилі, хвильове число).

Спектрофотометричний метод аналізу

Колориметричні, фотоколориметричні та спектрофотометричні методи аналізу засновані на вимірюванні інтенсивності електромагнітного випромінювання (далі світла), яке пройшло крізь забарвлений розчин. В колориметрії та фотоколориметрії світло – поліхроматичне, в спектрофотометрії – монохроматичне (випромінювання певної довжини хвилі). При проходженні крізь забарвлений розчин монохроматичного випромінювання з інтенсивністю (I_0), частина його поглинається (I_p), (якщо розчин прозорий, не містить осаду, то світло практично не розсіюється, тобто $I_p = 0$), а частина проходить крізь розчин (I), при цьому інтенсивність світла зменшується в I_0/I раз. Логарифм відношення початкової інтенсивності світла (I_0) до інтенсивності світла, що пройшло крізь усю товщу (l) забарвленого розчину (I) називається оптичною густиною $A = \lg I_0/I$.

Залежність оптичної густини (A) забарвленого розчину від концентрації речовини (C , моль/л) та товщини поглинаючого шару

(l , см) визначається основним законом світлопоглинання Бугера – Ламберта – Бера:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C,$$

де ε – молярний коефіцієнт світлопоглинання, величина якого постійна для кожної речовини і залежить від її природи, температури та довжини хвилі монохроматичного випромінювання. Молярним коефіцієнтом світлопоглинання називають оптичну густину розчину з концентрацією 1 моль/л при товщині поглинаючого шару 1 см. Чим більше значення ε , тим меншу концентрацію можна визначити (більша чутливість визначення).

Для фотометричного визначення необхідно:

- вибрати реагент для утворення забарвленої сполуки. Для цього потрібно, щоб продукт реакції мав незмінний склад, який би відповідав певній хімічній формулі, був стійкий та не змінював свій колір у часі; розчини повинні бути прозорими та забарвленими з максимальним значенням ε ;
- вибрати довжину хвилі $\lambda_{\text{опт}}$ або відповідний світофільтр. Для цього реєструють спектри поглинання, які характеризують розподіл поглинаючої здатності розчину залежно від довжини хвилі $A = f(\lambda)$ (рис. 2.1);
- вибрати товщину кювети, так щоб значення A не перевищували $0,5 \div 0,6$.

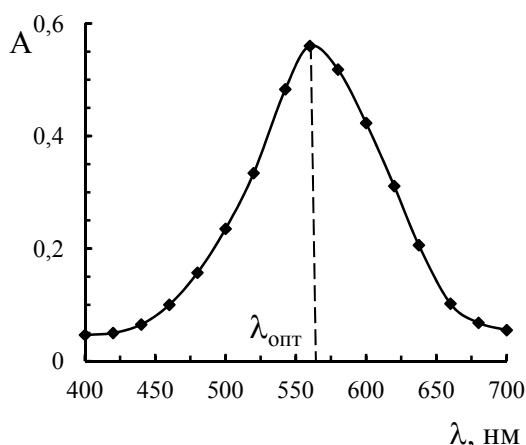


Рис. 2.1. Спектр поглинання

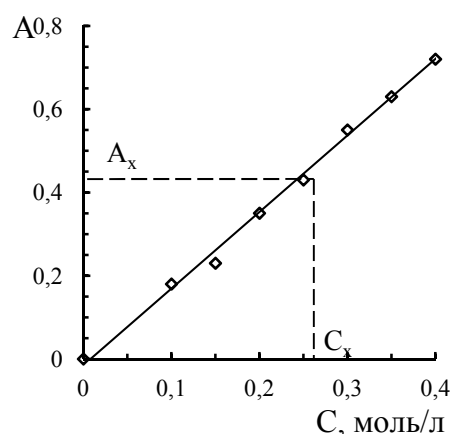


Рис. 2.2. Градувальний графік

Поглинання світла вимірюють на фотоелектроколориметрах або спектрофотометрах.

Способи визначення концентрації. Залежно від вимог, які поставлено до аналізу, природи об'єкта аналізу та інших факторів вибирають один з наступних способів знаходження концентрації визначуваного компонента: градувального графіка, порівняння оптичних густин, стандартних добавок та молярного коефіцієнта.

- За способом градувального графіку готують серію стандартних розчинів з відомими концентраціями досліджуваної речовини, додають необхідні реагенти та вимірюють оптичну густину цих розчинів при оптимальних $\lambda_{\text{опт}}$ та l кювети відносно розчину порівняння. В якості розчину порівняння використовують дистильовану воду (якщо всі реагенти не мають забарвлення) або розчин, який містить всі реагенти крім досліджуваного. Будують градувальний графік в координатах $A = f(C)$ та визначають концентрацію речовини досліджуваного розчину C_x за допомогою попередньо обмірюваної величини оптичної густини (A_x) цього розчину (рис. 2.2). Залежність $A = f(C)$ повинна бути прямою, що проходить через початок координат. Якщо є систематична похибка і графік не проходить через початок координат, то рівняння прямої графіка матиме вигляд $A = a + bC$, де a і b – параметри графіка, які розраховують способом найменших квадратів.

- За способом порівняння проводять порівняння оптичної густини досліджуваного (A_x) і стандартного ($A_{\text{ст}}$) розчинів $\frac{A_x}{A_{\text{ст}}} = \frac{C_x}{C_{\text{ст}}}$, звідки

$C_x = \frac{C_{\text{ст}} \cdot A_x}{A_{\text{ст}}}$. Реакцію утворення забарвленої сполуки в обох розчинах проводять в аналогічних умовах. Цей спосіб застосовують при поодиноких визначеннях, і він вимагає обов'язкового збереження основного закону світлопоглинання.

Можна застосовувати й інший варіант способу порівняння: готують два стандартні розчини з концентраціями C_1 і C_2 так, щоб $C_1 < C_x < C_2$. Розрахунок концентрації досліджуваного розчину можна провести за двома стандартними розчинами за формулами:

$$C'_x = C_1 + \frac{C_2 - C_1}{A_2 - A_1}(A_x - A_1); C''_x = C_2 - \frac{C_2 - C_1}{A_2 - A_1}(A_2 - A_x). \text{Значення } C'_x \text{ та } C''_x$$

усереднюють. Якщо C_1 , C_2 і C_x близькі, то цей варіант є точнішим за попередній.

• Різновидом способу порівняння є спосіб добавок, який ґрунтується на порівнянні оптичних густин досліджуваного розчину (A_x , C_x) і того ж розчину, але з відомою добавкою (C_a) визначуваного компонента (A_{x+a}).

Обчислюють C_x за формулою: $C_x = \frac{A_x \cdot C_a}{A_{x+a} - A_x}$, за умови, що кінцеві об'єми обох розчинів однакові.

Якщо враховувати розведення розчину внаслідок доданої добавки, то:

$$C_a = \frac{C_{\text{доб}} \cdot V_{\text{доб}}}{V_{x+a}}; A_{x+a} = A_x \cdot \frac{V_x + V_{\text{доб}}}{V_x}, \text{ звідси } C_x = \frac{A_x \cdot C_{\text{доб}} \cdot V_{\text{доб}}}{V_{x+a} \left(\frac{V_x + V_{\text{доб}}}{V_x} - 1 \right) \cdot A_x},$$

де $C_{\text{доб}}$, $V_{\text{доб}}$ – концентрація розчину, який додають та його об'єм відповідно.

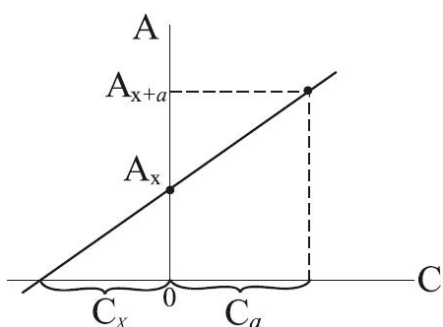


Рис. 2.3. Градувальний графік за способом добавок

За графічним варіантом способу добавок (краще приготувати декілька розчинів з добавками) по осі абсцис відкладають величину (концентрацію) добавки, починаючи відлік від нуля (рис. 2.3). По осі ординат відкладають відповідні значення оптичної густини. Відрізок OC_x , що його відтинає пряма, проведена через точки A_x , A_{x+a_1} , A_{x+a_2} , A_{x+a_3} від осі

концентрацій, відповідає визначуваній концентрації C_x . Спосіб добавок доцільно застосовувати при визначенні домішок компонентів на фоні великих вмістів іншого (інших) компонента. Вимагає відповідності основному закону світлопоглинання.

• Одним з різновидів способу порівняння є спосіб молярного коефіцієнта, за яким концентрацію C_x розраховують з рівняння

основного закону світлопоглинання: $C_x = \frac{A_x}{\varepsilon_x \cdot \ell}$. Готують декілька (≥ 3)

розчинів фотометрованої форми з відомими концентраціями визначуваного компонента в умовах аналізу, вимірюють значення їх оптичної густини і за рівнянням основного закону світлопоглинання обчислюють величину $\bar{\varepsilon}_\lambda$. Середнє значення ефективного молярного коефіцієнта використовують у подальшому для обчислення C_x . Якщо є потреба в наближеній оцінці концентрації C_x , то беруть табличні значення ε_λ .

Опрацювання результатів хімічного аналізу за методом найменших квадратів (МНК)

При будіванні градуовального графіку за допомогою зразків порівняння, може спостерігатися значна розбіжність результатів вимірювань, особливо при визначенні дуже малих концентрацій речовин. У зв'язку з цим, побудову градуовального графіку проводять за результатами обробки експериментальних даних за МНК.

У хімічному аналізі найчастіше використовують прямолінійні градуовальні графіки, які отримані для певного діапазону вмісту речовини та можуть бути описані рівнянням прямої виду $y = a + bx$. У наведеному рівнянні коефіцієнти a та b – це параметри прямої, які розраховуються за формулами:

$$b = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}; \quad a = \frac{\sum y_i \sum x_i^2 - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = \frac{\sum y_i - b \sum x_i}{n},$$

де n – кількість зразків порівняння, що використані для побудови градуовального графіку; x_i та y_i – експериментальні значення, які відповідають концентраціям речовини у зразках порівняння та чисельним значенням оптичної густини розчинів.

Для градуовального графіку, якій проходить з початку координат та може бути описаний рівнянням $y = bx$, за МНК

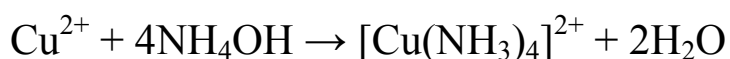
коефіцієнт b дорівнює: $b = \frac{\sum x_i y_i}{\sum x_i^2}$.

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Лабораторна робота № 2.1

ОПТИМІЗАЦІЯ УМОВ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ КУПРУМУ(II) ЗА ДОПОМОГОЮ АМІАКУ

Метод заснований на утворенні іонами купруму(II) з водним розчином аміаку комплексної сполуки синього кольору згідно з реакцією:



Прилади та реактиви:

1. Стандартний розчин купруму(II) з концентрацією 1 мг/мл;
2. Водний розчин аміаку, 1:1;
3. Дистильована вода;
4. Мірні колби місткістю 25 мл;
5. Мірні піпетки об'ємом 5 мл;
6. Набір кювет, см: 0,5 – 1,0 – 2,0 – 3,0 – 5,0;
7. Спектрофотометр СФ-26 (КФК-2)

Хід роботи

I. Приготування розчинів комплексу купруму(II) з аміаком різної концентрації ($\text{C}_{\text{Cu(II)}}$)

У три мірні колби об'ємом 25 мл вносять 3 – 4 – 5 мл розчину купруму(II) (1 г/л) та додають у кожену колбу по 5 мл аміаку (1:1), потім доводять до мітки дистильованою водою. Отримані розчини ретельно перемішують.

II. Побудова спектрів поглинання для встановлення оптимальної довжини хвилі ($\lambda_{\text{опт}}$)

Один з отриманих розчинів використовують для побудови спектру поглинання. Для цього реєструють оптичну густину (А), відносно холостого розчину, на спектрофотометрі СФ-26 (КФК-2) у кюветі з товщиною оптичного шару 2,0 см через кожні 40-50 нм у діапазоні довжини хвиль 400÷750 нм.

Отримані дані записують у нижче наведену таблицю та будують графічну залежність у координатах $A = f(\lambda)$. Проводять оцінку отриманого спектру поглинання та встановлюють оптимальну довжину хвилі ($\lambda_{\text{опт}}$) при якій проводять подальші дослідження.

Умови експерименту: $C_{\text{Cu(II)}} = \underline{\hspace{1cm}}$ г/л; $l = 2,0$ см							
λ , нм	400	440	490	540	590	670	750
A							

III. Вибір оптимальної кювети ($l_{\text{опт}}$) для фотометричного визначення

Вимірюють оптичну густину розчину комплексу з найбільшою концентрацією купруму(II) (що має найбільш інтенсивне забарвлення) у кюветах різної довжини (0,5 – 1,0 – 2,0 – 3,0 – 5,0 см). Отримані дані записують у нижче наведену таблицю та проводять їх оцінку. Вибирають кювету ($l_{\text{опт}}$), при використанні якої величина оптичної густини була у межах 0,4÷0,6.

Умови експерименту: $C_{\text{Cu(II)}} = \underline{\hspace{1cm}}$ г/л; $\lambda = \underline{\hspace{1cm}}$ нм						
l , см	0,5	1	2	3	4	5
A						

IV. Встановлення молярного коефіцієнта світлопоглинання (ϵ)

При встановлених у попередніх дослідах $\lambda_{\text{опт}}$ та $l_{\text{опт}}$ вимірюють оптичну густину усіх трьох розчинів комплексу купруму(II) з аміаком. Отримані дані записують у нижче наведену таблицю. За допомогою формули $A = \epsilon \cdot l \cdot C$ розраховують молярний коефіцієнт світлопоглинання кожного розчину, а також середнє значення $\epsilon_{\text{сер}}$.

$$\epsilon_{\text{сер}} = (\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3) / 3,$$

де ϵ_1 , ϵ_2 та ϵ_3 – молярні коефіцієнти світлопоглинання відповідних розчинів комплексу купруму(II) з аміаком.

Умови експерименту: ; $l = \underline{\hspace{1cm}}$ см ; $\lambda = \underline{\hspace{1cm}}$ нм			
$C_{\text{Cu(II)}}$, г/л			
$C_{\text{Cu(II)}}$, моль/л			
A			
ϵ	$\epsilon_1 =$	$\epsilon_2 =$	$\epsilon_3 =$

V. Хід аналізу розчину з невідомою концентрацією купруму(II) ($C_{\text{задачі}}$)

До мірної колби об'ємом 25 мл, що містить невідому кількість купруму(II) додають 5 мл водного розчину аміаку (1:1). Потім доводять до мітки дистильованою водою та ретельно перемішують. Вимірюють оптичну густину цього розчину при встановлених раніше оптимальних умовах ($\lambda_{\text{опт}}$ та $l_{\text{опт}}$).

За допомогою нижченаведеної формули розраховують концентрацію купруму(II) в аналізованій пробі.

$$C_{\text{задачі}} = A_{\text{задачі}} / \varepsilon_{\text{сер}} \cdot l_{\text{опт}},$$

де $C_{\text{задачі}}$ – концентрація розчину, що аналізують, моль/л; $A_{\text{задачі}}$ – оптична густина розчину, що аналізують; $l_{\text{опт}}$ – оптимальний розмір кювети, см; $\varepsilon_{\text{сер}}$ – середнє значення молярного коефіцієнта світлопоглинання.

VI. Визначення купруму(II) за способом градувального графіку

Для побудови градувального графіку в ряд мірних колб місткістю 50 мл вміщують 2,0 – 4,0 – 6,0 – 8,0 – 10,0 мл стандартного розчину сульфату купруму(II), нейтралізують розчином аміаку до появи слабкого помутніння, потім додають по 5 мл розчину аміаку, доводять до мітки дистильованою водою та перемішують. Вимірюють оптичну густину розчинів відносно дистильованої води та записують отримані дані у нижче наведену таблицю.

За результатами вимірювань будують градувальний графік у координатах: оптична густина (A) – концентрація купруму(II) ($C_{\text{Cu}^{2+}}$ мг/мл).

Результати аналізу

№ колби	V_i , мл	$C_{\text{Cu}^{2+}}$, мг/мл	$A(\lambda = \text{___ нм}, l = \text{___ см})$
1			
2			
3			
4			
5			
Задача		$C_x =$	$A_x =$

Досліджуваний розчин аналізують згідно з методикою, наведеною вище.

Концентрацію купруму(II) у задачі визначають графічним шляхом, та розраховують масу купруму(II) за формулою:

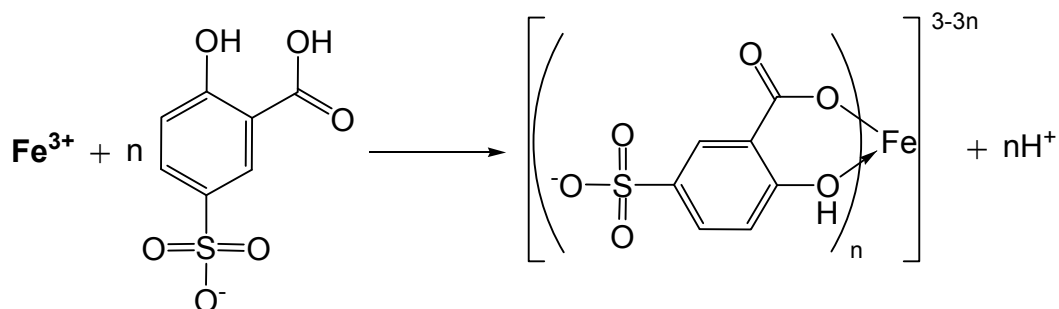
$$m_{\text{Cu}^{2+}} = C_x \cdot V_{\text{м.к.}},$$

де $m_{\text{Cu}^{2+}}$ – маса купруму(II) [мг]; C_x – концентрація купруму(II), яка знайдена за допомогою градуувального графіку [мг/мл]; $V_{\text{м.к.}}$ – об'єм мірної колби [мл].

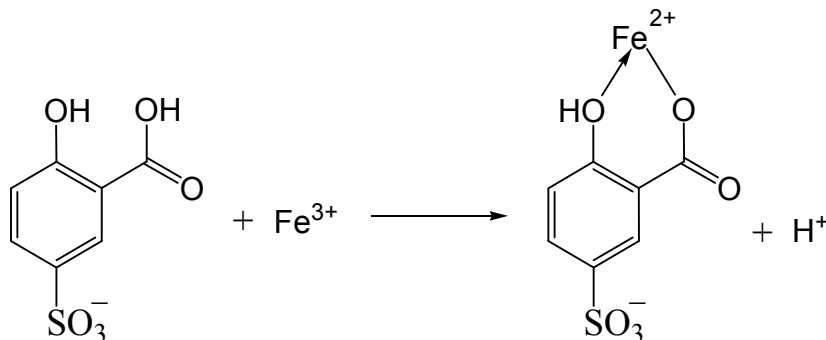
Лабораторна робота № 2.2

ВИЗНАЧЕННЯ ФЕРУМУ(III) З ВИКОРИСТАННЯМ СУЛЬФОСАЛІЦИЛОВОЇ КИСЛОТИ

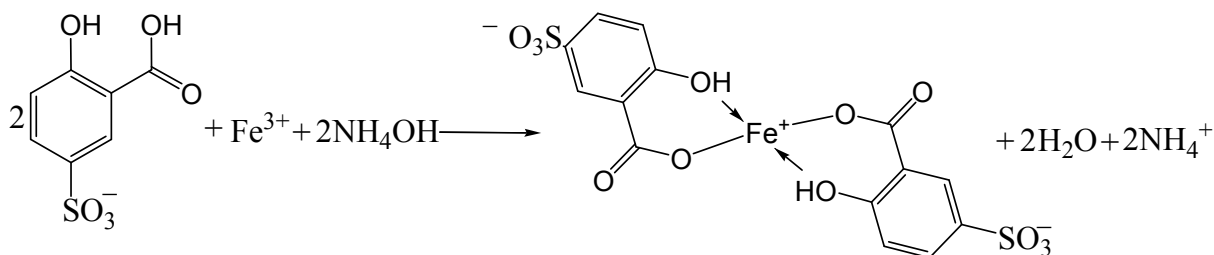
Метод заснований на утворенні забарвлених комплексів феруму(III) із сульфосаліциловою кислотою (H_2SSal^-) (2-окси-5-сульфобензойна кислота). Залежно від pH розчину можливе утворення трьох комплексів різного складу, що мають різну стійкість і забарвлення: моно-, ди- і трисульфосаліцилат феруму. Відповідні реакції комплексоутворення можна представити наступними умовними схемами.



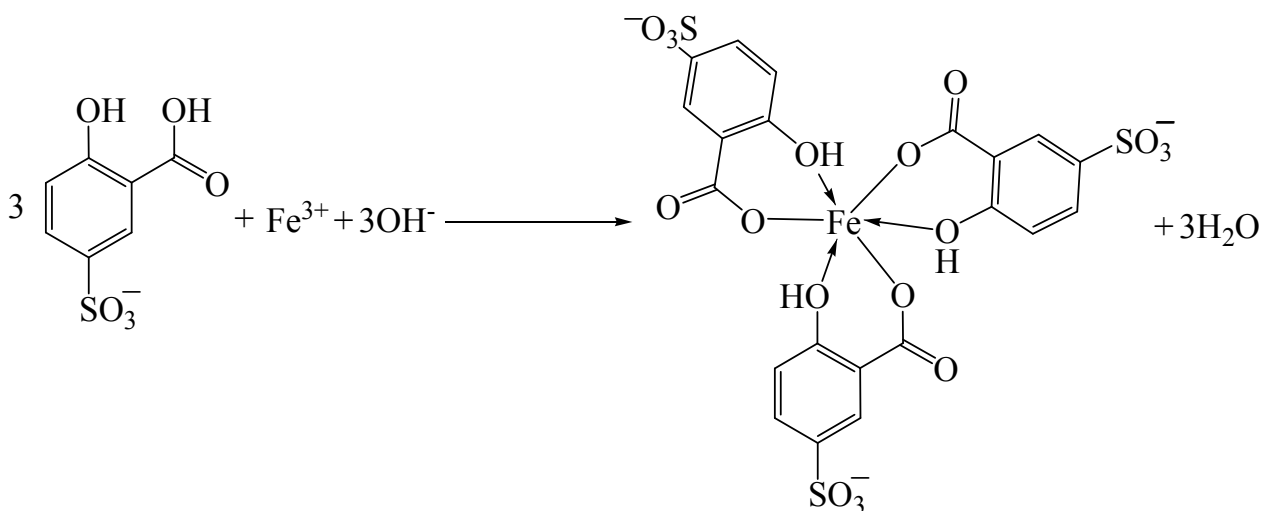
При pH < 3 ([FeSal] – фіолетовий; $K_{\text{стійк.}} = 10^{17}$; $\lambda_{\text{max}} = 510$ нм):



У слабокислих і слаболужних розчинах, $\text{pH} = 4 \div 9$ ($[\text{Fe}(\text{Sal})_2]^{2-}$ – червоний; $K_{\text{стійк.}} = 10^{27}$; $\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ нм}$):



При $\text{pH} = 9 \div 12$ ($[\text{Fe}(\text{Sal})_3]^{3-}$ – жовтий; $K_{\text{стійк.}} = 10^{34}$; $\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ нм}$):



При $\text{pH} > 12$ відбувається розкладання комплексу з виділенням в осад гідроксиду феруму.

Сульфосаліцилатні комплекси більш стійкі, ніж роданідні, що дозволяє широко використовувати їх в аналізах для визначення феруму в присутності хлоридів, фосфатів, ацетатів і боратів. Визначенню заліза(III) у вигляді сульфосаліцилатного комплексу не заважають елементи, що утворюють безбарвні комплекси з цією кислотою, наприклад, Bi(III) , In(III) , Ga(III) , Zr(IV) , Hf(IV) , Th(IV) при великому надлишку реагенту. Комплекси купруму та алюмінію в кислому середовищі менш стійкі, ніж комплекси заліза(III), тому вони теж не заважають визначенню.

Прилади та реактиви:

1. Стандартний розчин феруму(III), 0,05 мг/мл;
2. Розчин H_2SO_4 , 1 М;
3. Аміак, 10 % розчин;

4. Сульфосаліцилова кислота, 10 % розчин;
5. Мірні колби місткістю 25 мл;
6. Мірні піпетки об'ємом 5 мл;
7. Набір кювет, см: 0,5 – 1,0 – 2,0 – 3,0 – 5,0;
8. Спектрофотометр СФ-26 (КФК-2)

Хід роботи

I. Визначення феруму(III) у кислому середовищі за способом градувального графіку

Побудова градувального графіку. У мірні колби місткістю 25 мл вносять 1,5– 2,0– 2,5– 3,0– 4,0– 5,0 мл стандартного розчину феруму(III), додають по 3 мл сульфосаліцилової кислоти та по 1 мл H_2SO_4 . Доводять об'єм розчинів до позначки дистильованою водою та перемішують. Розчин з середини градувального діапазону використовують для вибору кювети та запису спектру поглинання. Вивчають спектр поглинання та визначають оптимальне значення довжини хвилі (λ). При вибраній λ вимірюють оптичну густину всіх розчинів.

Отримані дані обробляють за методом найменших квадратів і будують градувальний графік у координатах: оптична густина – концентрація феруму(III) в розчині.

Хід аналізу задачі. В мірні колби місткістю 25 мл з досліджуванним розчином приливають вказані вище кількості реактивів, доводять до позначки, ретельно перемішують, вимірюють оптичну густину та за градувальним графіком знаходять концентрацію феруму(III).

II. Визначення феруму(III) у лужному середовищі за способом градувального графіку

Побудова градувального графіку. У мірні колби місткістю 25 мл вносять 1,5 – 2,0 – 2,5 – 3,0 – 4,0 – 5,0 мл стандартного розчину феруму(III), додають 3 мл сульфосаліцилової кислоти, 1 мл аміаку. Розчин доводять до позначки дистильованою водою та перемішують. Розчин з середини градувального діапазону використовують для

запису спектру поглинання. Вивчають спектр поглинання та визначають оптимальне значення довжини хвилі (λ). При вибраній λ вимірюють оптичну густину всіх розчинів.

Отримані дані обробляють за методом найменших квадратів і будують градувальний графік у координатах: оптична густина – концентрація феруму(III) в розчині.

Хід аналізу задачі. В мірні колби місткістю 25 мл з досліджуваним розчином приливають вказані вище кількості реактивів, доводять до позначки, ретельно перемішують, вимірюють оптичну густину та за градувальним графіком знаходять концентрацію феруму(III).

♦ По закінченні визначення розраховують значення молярних коефіцієнтів поглинання комплексів феруму(III) з сульфосаліциловою кислотою в кислому та лужному середовищі, порівнюють знайдені спектрофотометричні характеристики, умови існування комплексів в залежності від рН розчинів, чутливість одержаних аналітичних форм.

III. Визначення феруму(III) у кислому середовищі за способом добавок

Приготування еталонних розчинів феруму(III). У шість мірних колб місткістю 25 мл вносять по 2 мл стандартного розчину феруму(III) (0,05 мг/мл) та до кожної колби додають 2,0– 3,0– 4,0– 5,0– 6,0 мл стандартного розчину феруму(III), відповідно. Потім до кожної колби додають по 1 мл H_2SO_4 та по 3 мл сульфосаліцилової кислоти. Розчин доводять до позначки дистильованою водою та перемішують.

При обраних раніше λ та l вимірюють оптичну густину всіх розчинів.

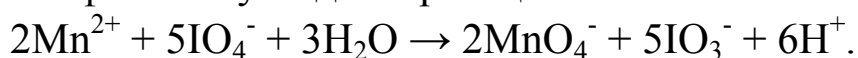
Хід аналізу задачі. В мірні колби місткістю 25 мл з досліджуваним розчином додають 2 мл стандартного розчину феруму(III) (добавку) та приливають вказані вище кількості реактивів. Доводять до позначки, ретельно перемішують, вимірюють

оптичну густину та знаходять концентрацію феруму(III) розрахунковим шляхом або за градувальним графіком.

Лабораторна робота № 2.3

ВИЗНАЧЕННЯ МАНГАНУ ЗА ПЕРІОДАТНИМ МЕТОДОМ

Метод заснований на окисленні Mn(II) до Mn(VII) періодатом калію, що супроводжується зміною забарвлення розчину з безбарвного на фіолетову згідно з реакцією:



Прилади та реактиви:

1. Стандартний розчин солі мангану(II), 100 мкг/мл;
2. Калію періодат KIO_4 , суха сіль;
3. Кислота фосфатна, концентрована;
4. Кислота сульфатна, 3 моль/л;
5. Конічні колби на 50-100 мл;
6. Мірні колби об'ємом 50 та 100 мл;
7. Мірні піпетки на 10 мл – 4;
8. Набір кювет, см: 0,5 – 1,0 – 2,0 – 3,0;
9. Спектрофотометр СФ-26 (КФК-2).

Хід роботи

I. Визначення мангану в розчині у відсутності хлоридів

а) приготування розчинів для побудови градувального графіку.
Визначення оптимальних умов фотометрування.

В кожному з шести конічних колб ємністю 50-100 мл додають по 30 мл дистильованої води, потім 1,0– 2,0– 3,0– 4,0– 5,0 – 6,0 мл стандартного розчину солі мангану, по 6 мл сульфатної та по 2 мл фосфатної кислоти, а також по 0,3 г калію періодату. Розчини нагрівають до початку кипіння та витримують в такому стані близько 5 хвилин, а потім охолоджують, переносять в мірні колби

ємністю 50 мл, доводять до позначки дистильованою водою та ретельно перемішують.

На спектрофотометрі СФ-26 (КФК-2) вимірюють значення оптичної густини розчину в інтервалі від 450 до 550 нм через кожні 5-10 нм, а потім будують графік в координатах: оптична густина (A) – довжина хвилі (λ), записують спектр поглинання. Для цього використовують розчин з середини градуовального діапазону. Розчином порівняння є дистильована вода.

Спектр поглинання ретельно вивчають та визначають оптимальний діапазон або оптимальну довжину хвилі, за якої потрібно вимірювати значення оптимальної густини всіх розчинів ($\lambda_{\text{опт}}$).

Додатково вивчають залежність між оптичною густиною та товщиною шару поглинання. Для цього вимірюють оптичну густину зазначеного розчину в кюветах з товщиною шару в 0,5; 1,0; 2,0 і 3,0 см. Вибирають кювету ($l_{\text{опт}}$), в якій значення оптичної густини знаходиться в інтервалі 0,4-0,6.

При встановлених у попередніх дослідах $\lambda_{\text{опт}}$ та $l_{\text{опт}}$ вимірюють оптичну густину всіх розчинів. Отримані дані обробляють за методом найменших квадратів і будують градуовальний графік у координатах: оптична густина (A) – концентрація розчину (C , мг/мл).

б) визначення мангану в розчині з його невідомою концентрацією

В трьох конічних колбах готують суміш з розчину, що аналізують, додають по 6 мл сульфатної та по 2 мл фосфатної кислоти, а також по 0,3 г калію періодату. Розчини нагрівають до початку кипіння та витримують в такому стані близько 5 хвилин, а потім охолоджують, переносять у мірні колби ємністю 50 мл, доводять до позначки дистильованою водою та ретельно перемішують.

Вимірюють оптичну густину всіх розчинів і визначають концентрацію мангану за градуовальним графіком. Отримані дані обробляють методами математичної статистики і наводять відомості

про: середнє значення вмісту мангану, довірчий інтервал і відносне стандартне відхилення.

II. Визначення великих кількостей мангану за диференційним методом

Приготування розчинів для побудови градувального графіка. Визначення розчину порівняння («нульового» розчину). Для приготування еталонних розчинів в мірні колби ємністю 100 мл додають 2,0 – 4,0 – 6,0 – 8,0 – 10,0 – 12,0 мл стандартного розчину калію перманганату, доводять об'єм розчинів до позначки дистильованою водою та ретельно перемішують.

В односторонньому диференціальному методі у якості «нульового» розчину можливо використання розчинів з найменшою або з найбільшою концентрацією визначуваної речовини.

В першому випадку оптичні густини розчинів вимірюють відносно розчину з найменшим вмістом (C_1) і тоді градувальна крива перетинає вісь абсцис в точці C_1 .

В другому випадку (для того щоб отримати позитивні значення) вимірюють оптичну густину розчину з найбільшим вмістом (C_n) відносно всіх інших розчинів градувального діапазону і тоді градувальна крива перетинає вісь абсцис в точці C_n .

Для визначення «нульового» розчину в варіанті двостороннього диференційного методу вимірюють оптичну густину кожного наступного розчину по відношенню до попереднього та розраховують $\varepsilon_i = A_i / \Delta C$.

Лабораторна робота № 2.4 ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПЛЮМБУМУ(II) З ПІРИДИЛАЗОРЕЗОРЦИНОМ

Метод заснований на взаємодії плюмбуму(II) з 4-(2-піриділазо)-резорцином у лужному середовищі з утворенням комплексної сполуки складу 1:1 червоного кольору.

Прилади та реактиви:

1. Стандартний розчин свинцю з концентрацією 100 мкг/мл;
2. Піридилазорезорцин, 0,1 % розчин;
3. Аміачний буферний розчин, рН 9-10;
4. Мірні колби на 25, 50 та 100 мл;
5. Мірні піпетки на 5 та 10 мл;
6. Набір кювет, см: 0,5 – 1,0 – 2,0 – 3,0;
7. Спектрофотометр СФ-26 (КФК-2).

Хід роботи

1. Приготування робочих розчинів

- а) *плюмбуму(II)* з концентрацією 10 мкг/мл. В мірну колбу на 100 мл вносять 10 мл стандартного розчину свинцю з концентрацією 100 мкг/мл.
- б) *ПАР 0,01 % розчин*. В мірну колбу на 50 мл вносять 5 мл стандартного розчину ПАР.

2. Оптимізація умов фотометрирування

Спочатку знаходять значення оптимальної довжини хвилі та товщини шару світлопоглинання. Для цього в мірну колбу ємністю 25 мл додають 10 мл робочого розчину солі свинцю, 5 мл аміачного буферного розчину та 2,5 мл 0,01 % розчину ПАР, колбу доводять до позначки дистильованою водою та ретельно перемішують.

Через 10 хвилин записують спектр поглинання на реєструючому приборі спектрофотометрі СФ-26, вивчають спектр поглинання та роблять висновок щодо вибору оптимальної довжини хвилі поглинання. При обраній довжини хвилі вимірюють значення оптичної густини (A) цього розчину з використанням кювет з різною товщиною шару (l) поглинання.

Отримані дані використовують для перевірки прямолінійної залежності A від l .

3. Побудова градуовального графіку

У мірні колби на 25 мл вводять по 0 – 2 – 4 – 6 – 10 мл робочого розчину солі свинцю, 5 мл аміачного буферного розчину та 2,5 мл 0,01 % розчину ПАР, колбу доводять до позначки дистильованою водою та ретельно перемішують. Вимірюють оптичну густину при визначеній довжині хвилі. Отримані дані обробляють за методом найменших квадратів і будують градуовальний графік у координатах: оптична густина (А) – концентрація розчину, мкг/мл (С).

4. Визначення свинцю в розчині, що аналізують

Розчин, що аналізують, отримують в мірній колбі ємністю 25 мл (три паралельних проби). До кожної колби додають по 5 мл аміачного буферного розчину та 2,5 мл 0,01 % розчину ПАР, колбу доводять до позначки дистильованою водою та ретельно перемішують. Вимірюють оптичну густину при визначеній довжині хвилі та знаходять вміст кобальту в розчині, що аналізують, за градуовальним графіком.

Отримані дані обробляють за методами математичної статистики і наводять розраховані величин: середнє значення, довірчий інтервал та відносне стандартне відхилення.

Лабораторна робота № 2.5

ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КОБАЛЬТУ У ВИГЛЯДІ ТІОЦІАНАТНОГО КОМПЛЕКСУ

Іони кобальту взаємодіють з тіоціанатом із утворенням ряду комплексів: $[\text{Co}(\text{SCN})]^+$, $[\text{Co}(\text{SCN})_2]$, $[\text{Co}(\text{SCN})_3]^-$, $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$. Останні дві сполуки найбільш інтенсивно забарвлені у синій колір і тому мають велике значення для фотометричного визначення.

Прилади та реактиви:

1. Стандартний розчин кобальту з концентрацією 0,1 мг/мл;

2. Тіоціанат калію (або амонію), 50 % розчин;
3. Ацетон (або ізопропіловий спирт), х.ч.;
4. Мірні колби об'ємом 25 мл;
5. Мірні піпетки на 10 мл;
6. Набір кювет, см: 0,5 – 1,0 – 2,0 – 3,0 – 5,0;
7. Спектрофотометр СФ-26 (КФК-2)

Хід роботи

I. Приготування стандартного розчину солі кобальту

Наважку солі кобальту розчиняють у 1 літрі дистильованої води. 1 мл такого розчину вміщує у собі 0,1 мг кобальту (стандартний розчин I). Безпосередньо перед роботою готують за методом розведення розчин, що містить 10 мкг кобальту в 1 мл (стандартний розчин II).

II. Оптимізація умов фотометрування

Спочатку знаходять значення оптимальної довжини хвилі та товщини шару світлопоглинання. Для цього в мірну колбу ємністю 25 мл додають 9 мл стандартного розчину II солі кобальту, 2 мл 50 % розчину тіоціанату калію та 10 мл органічного розчинника (ацетон або ізопропіловий спирт), колбу доводять до позначки дистильованою водою та ретельно перемішують.

Записують спектр поглинання на реєструючому приборі спектрофотометрі СФ-26, вивчають спектр поглинання та роблять висновок щодо вибору оптимальної довжини хвилі поглинання. При вибраній довжині хвилі вимірюють значення оптичної густини (A) цього розчину з використанням кювет з різною товщиною шару (l) поглинання. Отримані дані використовують для перевірки прямолінійної залежності A від l .

III. Побудова градуувального графіку

У мірні колби на 25 мл вводять по 0,5 – 1,0 – 2,0 – 3,0 – 4,0 – 5,0 – 7,0 – 9,0 мл стандартного розчину II солі кобальту (10 мкг/мл), 2 мл 50 % розчину тіоціанату калію, 10 мл органічного розчинника,

доводять дистильованою водою до позначки, ретельно перемішують. Вимірюють оптичну густину при визначеній довжині хвилі. Отримані дані обробляють за методом найменших квадратів і будують градувальний графік у координатах: оптична густина (А) – концентрація розчину, мкг/мл (С).

IV. Визначення кобальту в розчині, що аналізують

Розчин, що аналізують, отримують в мірній колбі ємністю 25 мл (три паралельних проби). До кожної колби додають по 2 мл 50 % розчину тіоціанату калію, 10 мл органічного розчинника, доводять дистильованою водою до позначки, ретельно перемішують. Вимірюють оптичну густину при визначеній довжині хвилі та знаходять вміст кобальту в розчині, що аналізують, за градувальним графіком.

Отримані дані обробляють методами математичної статистики і наводять розраховані величини: середнє значення, довірчий інтервал та відносне стандартне відхилення.

Контрольні питання до розділу 2.1

1. Повний електромагнітний спектр і природа випромінювання. Основні характеристики (хвильові та енергетичні параметри випромінювання).
2. Охарактеризуйте процеси, які відбуваються при поглинанні електромагнітного випромінювання молекулами.
3. Області оптичної спектроскопії. Основні елементи (вузли) спектральної апаратури для реєстрації оптичних спектрів.
4. Типи електронних переходів та їх енергетичні характеристики. Взаємне розташування електронних переходів в УФ- та видимій областях спектру.
5. Спектри поглинання в УФ- та видимій області, їх основні характеристики.
6. Спектрофотометрія. Закон Бугера – Ламберта – Бера. Графічна форма закону Бера.

7. Охарактеризуйте причини відхилення від закону Бера.
8. Молярний коефіцієнт світлопоглинання та його фізичний зміст.
9. Реакції, які використовуються в фотометрії. Вибір оптимальних умов їх проведення.
10. Вплив різних факторів (рН, концентрація, температура тощо) на утворення світлопоглинаючих часток.
11. Системи для фотометричного визначення: органічні сполуки, комплексні сполуки з неорганічними і органічними лігандами.
12. Порівняйте за ефективністю органічні та неорганічні реагенти для фотометричного аналізу.
13. Диференціальна спектрофотометрія та особливості її використання.
14. Способи визначення концентрації в спектрофотометрії: метод градувального графіку; метод стандартних добавок; метод обмежуючих розчинів та ін.
15. Одночасне спектрофотометричне визначення кількох компонентів у розчині.

2.2. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Електрохімічні методи (ЕХМА) – це методи якісного та кількісного аналізу речовин у газуватому, рідкому (в розчинах і розплавах) або твердому стані, які ґрунтуються на електрохімічних явищах у досліджуваному середовищі або на межі поділу фаз і пов'язані зі зміною структури, хімічного складу та концентрації. ЕХМА вирізняються високою чутливістю, точністю, простотою апаратури, можливістю автоматизації. В електрохімічному аналізі аналітичним сигналом є електричний параметр (різниця потенціалів, сила струму, кількість електрики тощо), величина якого залежить від концентрації і природи визначуваного компонента.

В основу класифікації ЕХМА можуть бути покладені різні принципи.

Наприклад, усі ЕХМА можна поділити на три групи:

- методи, зумовлені електродним процесом;
- методи, зумовлені процесами, які відбуваються у міжелектродному просторі;
- методи, зумовлені зміною структури подвійного електродного шару.

Класифікація ЕХМА за *типом вимірюваного електричного або електрохімічного параметра* (рис. 2.4).

Класифікація методів ЕХМА за *способом виконання*:

- *прямі* (іонометрія, пряма кулонометрія, полярографія, вольтамперометрія);
- *непрямі* (методи титрування з електрохімічною індикацією моменту еквівалентної взаємодії, наприклад, кулонометричне титрування, амперометричне титрування тощо);
- *інверсійні* (інверсійна вольтамперометрія та ін.).

За кількістю речовини, яка змінюється в електродному процесі, у ЕХМА виділяють наступні групи:

- *перша група* – вся кількість речовини, задіяна у процесі перетворення (електрогравіметрія, пряма кулонометрія);
- *друга група* – лише незначна кількість речовини електроперетворюється (полярографія, вольтамперометрія, пряма потенціометрія).

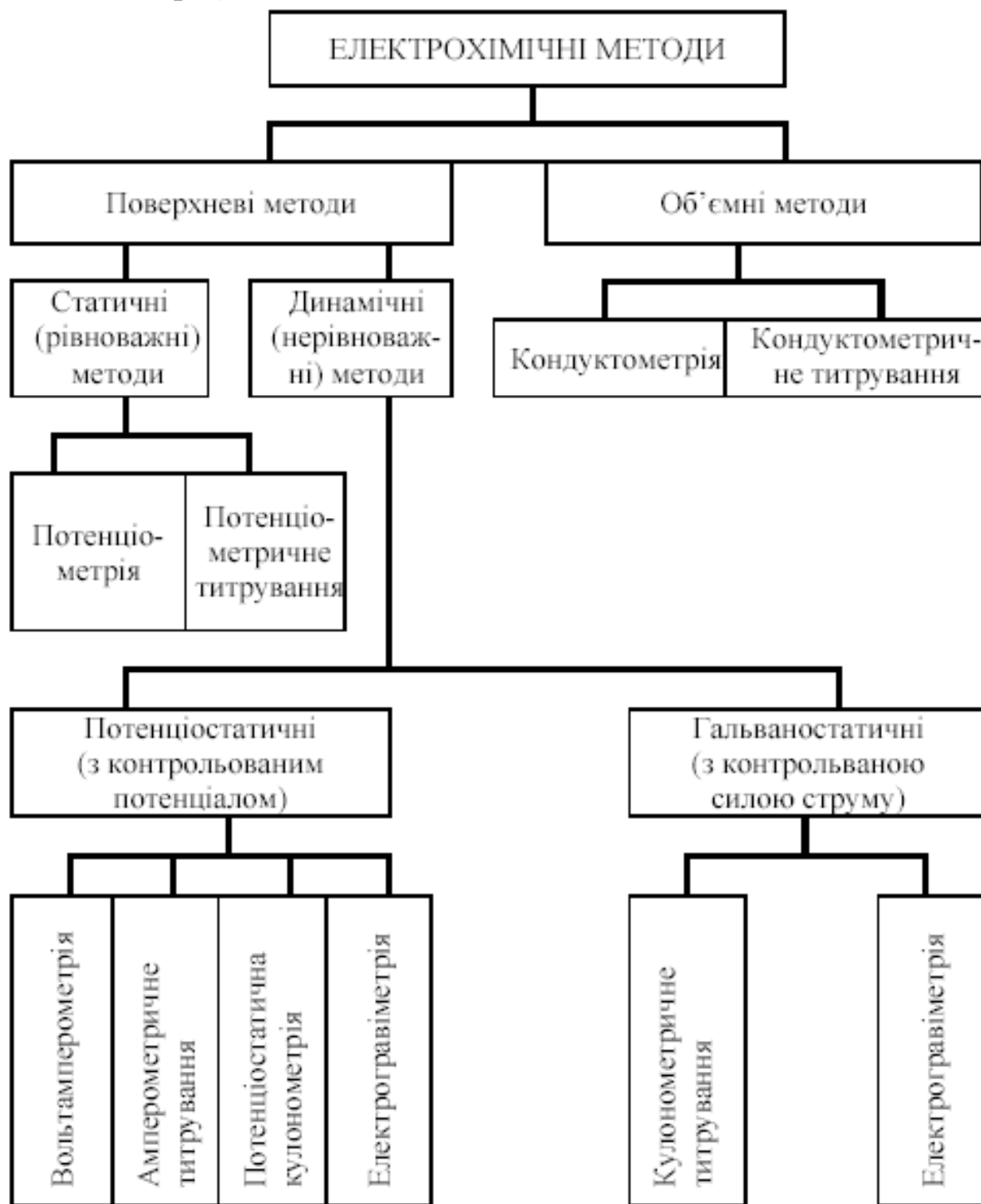


Рис. 2.4. Класифікація електрохімічних методів

2.2.1.ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Потенціометричний аналіз належить до електрохімічних методів аналізу. *Метод заснований* на вимірюванні різниці потенціалів між індикаторним та стандартним електродами, які занурюють в досліджений розчин. Потенціал індикаторного електроду залежить від концентрації речовини в розчині, співвідношення редокс-пар, їх природи та температури. Індикаторні електроди можуть бути металевими, скляними, мембранними (іонселективними). Значення реального електрохімічного потенціалу для металевого електроду визначається рівнянням Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n_e} \lg [M^{n+}].$$

Електродний потенціал – це різниця потенціалів, яка виникає між металевою пластинкою та розчином його солі.

Якщо в розчині існують іони одного металу в різних ступенях окислення (тобто протікає окисно-відновна реакція), то використовують інертний металічний електрод (платиновий), потенціал якого залежить від співвідношення концентрацій окисленої та відновленої форм іонів:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n_e} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}.$$

Потенціал стандартного електроду в умовах даного експерименту – величина постійна, яка не залежить від концентрації речовини в розчині. Електродами зрівняння можуть бути хлоридсрібляний, каломельний, водневий.

Потенціометрія існує в двох варіантах використання:

- **пряма потенціометрія** – використовується для кількісного визначення речовин за прямим вимірюванням потенціалу індикаторного електроду, частіш всього іонселективного (визначення pH, pM, pAn);

- **потенціометричне титрування**, при якому виникає різка зміна значення потенціалу (скачок титрування) поблизу точки стехіометричності, що пов'язано зі зміною складу редокс-пар до і після точки стехіометричності. Об'єм титранту в точці стехіометричності визначають за кривою титрування, яку будують в координатах $E = f(V)$ або $pH = f(V)$.

Тип індикаторного електрода при потенціометричному титруванні залежить від типу хімічної реакції, яка протікає в розчині:

Тип реакції	Індикаторний електрод
нейтралізація	з pH-функцією
осадження	з pM- або pAn-функцією
комплексоутворення	з pM-функцією
окислення-відновлення	інертні електроди з благородних металів

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Лабораторна робота № 2.6 ВИМІРЮВАННЯ pH РОЗЧИНІВ КИСЛОТ, ОСНОВ, СОЛЕЙ ТА ЇХ СУМІШЕЙ

Прилади та реактиви:

1. Іономір зі скляним та хлоридсрібляним електродами (електродна пара);
2. Магнітна мішалка;
3. Стакани ємністю 50 і 100 мл;
4. Мірні колби ємністю 50 мл;
5. Піпетки Мора ємністю 5, 10, 20 і 25 мл;
6. Стандартні буферні розчини з pH 1,68 і 9,18;
7. Розчини кислот, основ і солей:
 - 0,1 н HCl (8,3 мл конц. HCl в колбу на 1 л);
 - 0,1 н NaOH (4 г NaOH_{сух.} в колбу на 1 л);
 - 0,1 н CH₃COOH (6 мл конц. CH₃COOH в колбу на 1 л);
 - 0,1 н NH₄OH (7,7 мл конц. NH₄OH в колбу на 1 л);
 - 0,1 н NH₄Cl (5,35 г NH₄Cl_{сух.} в колбу на 1 л);
 - 0,05 н Na₂CO₃ (5,3 г Na₂CO₃ _{сух.} в колбу на 1 л)

УВАГА! СКЛЯНИЙ ЕЛЕКТРОД ДУЖЕ ВРАЗЛИВИЙ, ТОМУ ПОТРЕБУЄ ОБЕРЕЖНОГО СТАВЛЕННЯ ПРИ РОБОТІ З НИМ!

Хід роботи

З початку в чистий стакан ємністю 100 мл додають 50 мл стандартного буферного розчину з pH 1,68, в який занурюють електродну пару та вимірюють pH цього розчину. Можлива похибка становить $\pm 0,05 \div 0,10$ одиниць pH.

Якщо отриманий результат значно більший або менший за стандартне значення, треба припинити роботу і звернутися до лаборанта.

Після усунення можливих причин недоліків, електродну пару промивають дистильованою водою, обережно сушать за допомогою шматочка фільтрувального паперу та занурюють в другий стакан зі стандартним буферним розчином з рН 9,18.

Якщо все гаразд, перевірку закінчують, якщо ні, роботу припиняють та звертаються до лаборанта, а також звертають на це увагу викладача.

Вимірювання рН розчинів

Примітка: перед наступним виміром треба ретельно промити та висушити електродну пару за допомогою шматочка фільтрувального паперу.

В чисті стакани ємністю 50 мл додають по 25 мл розчинів HCl , CH_3COOH , NH_4Cl , з $C_M = 0,1$ моль/л, вимірюють, а потім розраховують значення рН. Порівнюють отримані результати. Роблять висновки.

В чисті стакани ємністю 50 мл додають по 25 мл розчинів NaOH , NH_4OH , з $C_M = 0,1$ моль/л і Na_2CO_3 з $C_M = 0,05$ моль/л, вимірюють, а потім розраховують значення рН. Порівнюють отримані результати. Роблять висновки.

В мірних колбах ємністю 50 мл, за вказівкою викладача, змішують розчини кислот, основ або солей, вимірюють, а потім розраховують значення рН, порівнюють отримані дані та роблять висновки.

Примітка: розрахункові та експериментальні дані записують в зошит у вигляді таблиці.

Можливі варіанти сумішей:

1. 25 мл 0,1 моль/л HCl + 20 мл 0,1 моль/л NaOH + H_2O до риски
2. 20 мл 0,1 моль/л HCl + 30 мл 0,1 моль/л NaOH
3. 30 мл 0,1 моль/л CH_3COOH + 20 мл 0,1 моль/л NaOH
4. 25 мл 0,1 моль/л NH_4OH + 25 мл 0,1 моль/л NH_4Cl
5. 25 мл 0,05 моль/л Na_2CO_3 + 5мл 0,1 моль/л HCl + H_2O до риски
6. 25 мл 0,1 моль/л CH_3COOH + 25 мл 0,1 моль/л NaOH

7. 25 мл 0,1 моль/л HCl + 25мл 0,1 моль/л NaOH
8. 25 мл 0,05 моль/л Na_2CO_3 + 10 мл 0,1 моль/л HCl + H_2O до rischi
9. 25 мл 0,1 моль/л NH_4Cl + 20 мл 0,1 моль/л NaOH + H_2O до rischi
10. 25 мл 0,1 моль/л CH_3COOH + 25 мл 0,1 моль/л NH_4OH

Лабораторна робота № 2.7

ВИЗНАЧЕННЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ ЗА МЕТОДОМ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ

Прилади та реактиви:

1. Іономір із скляним та хлоридсрібляним електродами (електродна пара);
2. Магнітна мішалка;
3. Стакан ємністю 50 мл;
4. Мірний циліндр ємністю 25 мл;
5. Мірна колба ємністю 50 мл;
6. Піпетка Мора ємністю 10 мл;
7. Стандартний розчин NaOH з $C_M = 0,1$ моль/л;
8. Розчин оцтової кислоти з невідомою концентрацією

**УВАГА! СКЛЯНИЙ ЕЛЕКТРОД ДУЖЕ ВРАЗЛИВИЙ, ТОМУ
ПОТРЕБУЄ ОБЕРЕЖНОГО СТАВЛЕННЯ ПРИ РОБОТІ З НИМ!**

Хід роботи

Досліджуваний розчин оцтової кислоти одержують в мірній колбі ємністю 50 мл, доводять дистильованою водою до rischi та перемішують. Для титрування піпеткою Мора відбирають аліквотну частину 10 мл розчину з колби в стаканчик, занурюють електродну пару та стрижень для перемішування, додають дистильовану воду до 25 мл, починають титрування малими порціями по 1 мл. Після додавання кожної порції титранту чекають встановлення рівноваги і в лабораторному журналі фіксують доданий об'єм титранту та значення рН. Титрування ведуть до появи різкого підвищення значення рН

(стрибка титрування) та продовжують до досягнення сталого значення рН (3-5 точок обов'язково).

За отриманими даними будують інтегральну (в координатах рН-V) або диференціальну (в координатах $\Delta\text{pH}/\Delta V$ -V) криву титрування, знаходять значення об'єм титранта в точці стехіометричності $V_{\text{т.с.}}$ та розраховують масу (г) оцтової кислоти в досліджуваному розчині за формулою:

$$m = \frac{C_{\text{м}} \cdot V_{\text{т.с.}} \cdot M_{\text{Е}} \cdot V_{\text{м.к.}}}{1000 \cdot V_{\text{ал.}}},$$

де $C_{\text{м}}$ – молярна концентрація еквіваленту NaOH, моль/л;

$V_{\text{т.с.}}$ – об'єм NaOH в точці стехіометричності, мл;

$M_{\text{Е}}$ – молярна маса еквіваленту визначуваної кислоти, г/моль;

$V_{\text{ал.}}$ – аліквотна частина кислоти, мл;

$V_{\text{м.к.}}$ – об'єм мірної колби, мл.

Лабораторна робота № 2.8

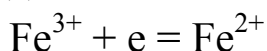
ВИЗНАЧЕННЯ ІОНІВ ФЕРУМУ(II) ЗА

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧНИМ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИМ

ТИТРУВАННЯМ

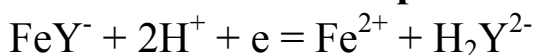
Методику визначення заліза засновано на тому, що комплексон III утворює більш стійкий комплекс з іонами феруму(III) ніж з іонами феруму(II), які є компонентами окисно-відновної пари. Ці компоненти викликають появу та зміну в процесі титрування потенціалу на платиновому електроді, який разом з хлоридсрібляним електродом порівняння занурюють в досліджуваний розчин. Відповідні електрохімічні реакції, які обумовлюють потенціали індикаторного (платинового) електроду:

до точки стехіометричності:



$$E_{\text{р}}^{\text{I}} = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + RT/nF \lg[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$$

за точкою стехіометричності:



$$E_p^{II} = E^0(\text{FeY}^-, \text{H}^+/\text{Fe}^{2+}, \text{H}_2\text{Y}^{2-}) + RT/nF \lg[\text{FeY}^-] [\text{H}^+]^2/[\text{Fe}^{2+}] [\text{H}_2\text{Y}^{2-}],$$

де $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^0(\text{FeY}^-, \text{H}^+/\text{Fe}^{2+}, \text{H}_2\text{Y}^{2-}) + RT/nF \lg K_p$

$$K_p = \frac{[\text{FeY}^-] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}$$

Після досягнення точки стехіометричності відбувається достатньо різке зменшення потенціалу.

Титрування можна проводити в досить широкому інтервалі рН розчинів. В кислих розчинах (рН менш 3) утворення комплексу протікає відносно повільно, що відбивається на швидкості встановлення рівноважного потенціалу.

В розчинах з рН 4 E_p встановлюється достатньо швидко.

Прилади та реактиви:

1. Іономір із платиновим та хлоридсрібляним електродами (електродна пара);
2. Магнітна мішалка;
3. Стакан ємністю 50 мл;
4. Мірний циліндр ємністю 25 мл;
5. Мірна колба ємністю 50 мл;
6. Піпетки Мора ємністю 1, 2 та 5 мл;
7. Комплексон III стандартний розчин, 0,05 моль/л;
8. Ацетат амонію, 25 %-й розчин;
9. Соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,02 моль/л;
10. Розчин солі Fe(II) з невідомою концентрацією.

Хід роботи

До аліквотної частини розчину (5 мл), що аналізують, в стакан для титрування додають 2 мл розчину ацетату амонію, 1 мл розчину солі Мора і 20 мл дист. води. Титрант додають з бюретки по 0,5 мл, перемішують та записують показання приладу після встановлення рівноваги. Перше титрування вважається орієнтовним. Точне титрування виконують з новими порціями досліджуваного розчину.

За даними титрування будують графічну залежність значення рівноважного потенціалу (E_p) від об'єму (V) розчину титранту

(інтегральна крива титрування), а також $\Delta E_p/\Delta V$ від V (диференційна крива титрування). Визначають значення об'єму розчину титранту в точці стехіометричності ($V_{т.с.}$) і розраховують вміст заліза в розчині, що аналізували, за формулою:

$$m_{Fe(III)} = \frac{C_M \cdot V_{т.с.} \cdot M_E \cdot V_{м.к.}}{1000 \cdot V_{ал.}},$$

де C_M – молярна концентрація еквіваленту титранту, моль/л;

$V_{т.с.}$ – об'єм титранту в точці стехіометричності, мл;

M_E – молярна маса еквіваленту феруму, г/моль;

$V_{ал.}$ – аліквотна частина досліджуваного розчину, мл;

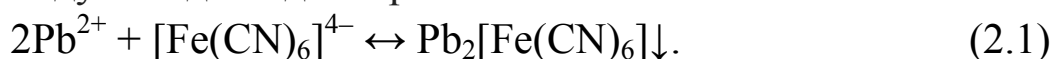
$V_{м.к.}$ – об'єм мірної колби, мл.

Результати розрахунків обробляють методами математичної статистики та представляють у вигляді середнього значення, відносного стандартного відхилення та довірчого інтервалу при довірчій вірогідності 95 %.

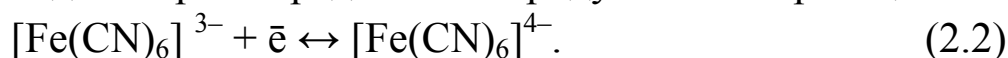
Лабораторна робота № 2.9

ВИЗНАЧЕННЯ ПЛЮМБУМУ(II) В МОДЕЛЬНОМУ РОЗЧИНІ ЗА МЕТОДОМ ОСАДЖУВАЛЬНОГО ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ

Плюмбум(II) титрують розчином гексаціаноферрату(II) калію ($K_4[Fe(CN)_6]$) в оцтовокислому середовищі у присутності невеликої кількості $K_3[Fe(CN)_6]$. Це дозволяє використовувати інертний редокс-електрод (Pt) в якості індикаторного. Реакція титрування протікає з утворенням осаду за відповідним рівнянням:



Потенціал індикаторного редокс-електроду визначає реакція:



При цьому потенціал індикаторного редокс-електроду за рівнянням Нернста дорівнює:

$$E = E_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}}^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe(CN)}_6^{3-}]}{[\text{Fe(CN)}_6^{4-}]} \quad (2.3)$$

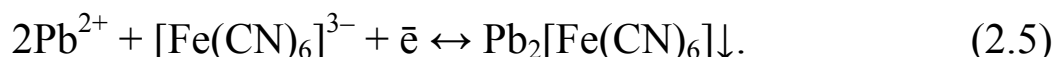
При постійній концентрації $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$, що не бере участі в реакції титрування, потенціал індикаторного електроду залежить лише від концентрації іона $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$. До точки еквівалентності в розчині присутні іони Pb^{2+} , які зв'язують іони титранту $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$ у малорозчинну сполуку $\text{Pb}_2[\text{Fe(CN)}_6]$.

З виразу для $\text{PP}_{\text{Pb}_2[\text{Fe(CN)}_6]}(\text{K}_s)$ можна бачити, що:

$$[\text{Fe(CN)}_6^{4-}] = \frac{\text{PP}_{\text{Pb}_2[\text{Fe(CN)}_6]}}{[\text{Pb}^{2+}]^2}, \text{ та враховуючи рівняння (2.3) отримаємо:}$$

$$E = E_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}}^0 - 0,059 \lg \text{PP}_{\text{Pb}_2[\text{Fe(CN)}_6]} + 0,059 \lg [\text{Fe(CN)}_6^{3-}] + 0,059 \lg [\text{Pb}^{2+}]^2 \quad (2.4)$$

З врахуванням (2.4) потенціал системи буде обумовлений реакцією:



Для реакції (2.5) рівняння Нернста буде мати наступний вигляд:

$$E = E_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}, \text{Pb}^{2+}/\text{Pb}_2[\text{Fe(CN)}_6]}^0 + 0,059 \lg [\text{Fe(CN)}_6^{3-}] + 0,059 \lg [\text{Pb}^{2+}]^2 \quad (2.6)$$

Таким чином, до точки еквівалентності потенціал визначальною електродної реакцією є (2.5), а потенціал індикаторного електроду залежить від концентрації іонів відповідно до рівнянь (2.4) і (2.6).

Після точки еквівалентності іони Pb^{2+} знаходяться у вигляді осаду, $[\text{Pb}^{2+}]^2 = \frac{\text{PP}_{\text{Pb}_2[\text{Fe(CN)}_6]}}{[\text{Fe(CN)}_6^{4-}]}$, тому рівняння (2.6) можна перетворити в рівняння (2.7):

$$E = E_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}, \text{Pb}^{2+}/\text{Pb}_2[\text{Fe(CN)}_6]}^0 + 0,059 \lg \text{PP}_{\text{Pb}_2[\text{Fe(CN)}_6]} + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe(CN)}_6^{3-}]}{[\text{Fe(CN)}_6^{4-}]} \quad (2.7)$$

За рівнянням (2.7) визначається потенціал індикаторного електроду після точки еквівалентності. Досить різкий стрибок потенціалу поблизу точки еквівалентності обумовлений зміною E в рівняннях (2.6) і (2.7) на величину $0,059 \lg \text{PP}_{\text{Pb}_2[\text{Fe(CN)}_6]}$.

Прилади та реактиви:

1. Іономір із платиновим та хлоридсрібляним електродами (електродна пара);
2. Магнітна мішалка;
3. Стакан ємністю 50 мл;
4. Мірний циліндр ємністю 25 мл;
5. Мірна колба ємністю 50 мл;
6. Піпетки Мора ємністю 1 та 5 мл;
7. Гексаціаноферат (II) калію, 0,005 моль/л;
8. Гексаціаноферат (III) калію, 1 %-ний розчин;
9. Оцтова кислота, 1 М розчин;
10. Розчин солі Pb(II) з невідомою концентрацією

Хід роботи

До розчину, що аналізують (5 мл) в стакан для титрування, додають 1 мл розчину оцтової кислоти та 1 мл розчину гексаціаноферату(III) калію, розводять дистильованою водою та титрують розчином гексаціаноферату(II) калію з бюретки, яка зачинена хлоркальцієвою трубкою або трубкою з натронним вапном для захисту від CO₂ з повітря. Титрант додають порціями по 0,5 мл і після встановлення рівноваги записують значення потенціалу.

Титрування продовжують до появи стрибка потенціалу, а потім фіксують ще декілька значень після нього. За одержаними даними будують криву титрування в координатах “потенціал” – “об’єм титранту” і знаходять E розчину в точці стехіометричності. Таке титрування є орієнтовним. Нову порцію розчину, що аналізують, титрують повільно, додаючи титрант поблизу точки стехіометричності по краплям до досягнення знайденого значення E та розраховують масу свинцю ($m_{\text{Pb(II)}}$, г) за формулою:

$$m_{\text{Pb(II)}} = \frac{C_{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]} \cdot V_{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]} \cdot M_{\text{Pb(II)}} \cdot V_{\text{м.к.}}}{1000 \cdot V_{\text{ал.}}}$$

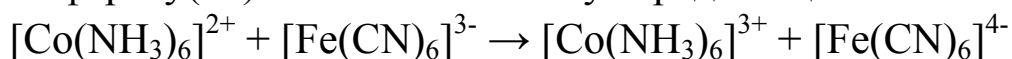
Результати розрахунків обробляють методами математичної статистики та представляють у вигляді середнього значення,

відносного стандартного відхилення та довірчого інтервалу при довірчій вірогідності 95 %.

Лабораторна робота № 2.10

ОКСИДИМЕТРИЧНЕ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ІОНІВ КОБАЛЬТУ(II)

Оксидиметричне визначення кобальту ґрунтується на реакції окиснення комплексних іонів кобальту(II) розчином гексаціаноферату(III) калію в аміачному середовищі:



Аміачний комплекс кобальту(III) має яскраво-вишневий колір, інтенсивність якого зростає при наближенні до точки стехіометричності. Тому даний приклад показує переваги потенціометричної індикації кінцевої точки титрування в порівнянні з використанням кольорових індикаторів.

Прилади та реактиви:

1. Іономір із платиновим та хлоридсрібляним електродами (електродна пара);
2. Магнітна мішалка;
3. Стакан ємністю 50 мл;
4. Мірний циліндр ємністю 25 мл;
5. Мірна колба ємністю 50 мл;
6. Піпетки Мора ємністю 5 та 20 мл;
7. Стандартний розчин гексаціаноферату (III) калію, 0,01 моль/л;
8. Аміачний буферний розчин;
9. Розчин солі кобальту з невідомою концентрацією

Хід роботи

В стакан для титрування вносять 5 мл аналізованого розчину солі кобальту, додають 20 мл аміачного буферного розчину. Отриманий розчин розводять до 50 мл дистильованою водою.

Титрант додають з бюретки по 0,5 мл, перемішують та записують показання приладу після встановлення рівноваги. Перше титрування вважається орієнтовним. Точне титрування виконують з новими порціями досліджуваного розчину.

За даними титрування будують графічну залежність значення рівноважного потенціалу (E_p) від об'єму (V) розчину титранту (інтегральна крива титрування), а також $\Delta E_p / \Delta V$ від V (диференційна крива титрування). Визначають значення об'єму розчину титранту в точці стехіометричності ($V_{т.с.}$) і розраховують вміст кобальту ($m_{Co(II)}$, г) в розчині, що аналізували, за формулою:

$$m_{Co(II)} = \frac{C_{K_3[Fe(CN)_6]} \cdot V_{K_3[Fe(CN)_6]} \cdot M_{Co(II)} \cdot V_{м.к.}}{1000 \cdot V_{ал.}}$$

Результати розрахунків обробляють методами математичної статистики та представляють в вигляді середнього значення, відносного стандартного відхилення та довірчого інтервалу при довірчій вірогідності 95 %.

2.2.2. КУЛОНОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Кулонометрія – це електрохімічний метод кількісного аналізу, що базується на вимірюванні кількості електричного струму, витраченого на електрохімічне окиснення чи відновлення іонів або елементів, що визначають, у процесі електролізу.

Кількість електрики (Q), що міститься в аналізованій пробі розраховують за допомогою законів Фарадея:

- 1) маса речовини, що виділилась на електроді при електролізі, прямопропорційна кількості електрики, що пройшла через розчин;
- 2) при проходженні через розчин тої самої кількості електрики на електродах виділяється те саме число молів еквівалентів речовини.

Об'єднаний закон Фарадея математично записується у вигляді рівняння:

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

де m – маса речовини, що виділилась при електролізі (г); $Q = I \cdot t$ – кількість електрики (Кл/моль); M – молярна маса речовини (г/моль); F – число Фарадея (стала, дорівнює 96500 Кл); n – число електронів, що беруть участь в електрохімічній реакції. Співвідношення M/n – молярна маса еквівалента речовини (г/моль), а $M/n \cdot F$ – електрохімічний еквівалент (г/Кл).

Це рівняння окрім аналітичних цілей (обчислення маси речовини), може бути використане для визначення Q , M або n .

Найважливішою характеристикою процесу електролізу є вихід за струмом або *ефективність струму генерації* (ЕСГ) – відношення кількості електрики, реально витраченої на одержання даної речовини в процесі електролізу до теоретичної кількості електрики, яку розраховано на основі закону Фарадея:

$$\text{ЕСГ} = \frac{Q_{\text{практ.}}}{Q_{\text{теор.}}}$$

Класифікація методів кулонометрії

Розрізняють прямий кулонометричний метод аналізу та непрямий, котрий більше відомий як кулонометричне титрування. Для проведення кожного з методів обов'язкове виконання наступних вимог:

- 1) електроперетворення аналізованої речовини повинно протікати практично з 100 %-вою ЕСГ;
- 2) наявність надійного способу для визначення моменту завершення процесу;
- 3) точне визначення Q , яке пройшло через комірку до моменту завершення контрольованої реакції.

Аналіз *методом прямої кулонометрії* можна проводити або при контрольованому потенціалі робочого електроду ($E_{p.e.}$) – аноду чи катоду – пряма потенціостатична кулонометрія (**ППК**), або при контрольованому струмі електролізу (I_e) – пряма гальваностатична кулонометрія (**ПК**). Вміст речовини в аналізованому розчині розраховують за величиною Q , затраченою на електроперетворення аналізованої речовини, якщо вона електроактивна. Для визначення методом прямої кулонометрії використовується тільки електрохімічний процес.

Визначення *методом непрямой кулонометрії* складається з електрохімічного процесу та хімічної реакції: при цьому розраховують Q , затрачену на електроперетворення допоміжного реагенту. Титрант у відповідних кількостях можна одержати електрогенерацією із води, з розчинів допоміжних реагентів, із твердих електроактивних (робочих) електродів або амальгам металів при контрольованому I_e – непряма гальваностатична кулонометрія (**НПК**), або при контрольованому $E_{p.e.}$ – непряма потенціостатична кулонометрія (**НПК**). В обох випадках електрогенерація титранту може бути здійснена безпосередньо в аналізованому розчині (кулонометрія з внутрішньою генерацією) або поза його (кулонометрія із зовнішньою генерацією).

Області застосування та переваги

Метод кулонометрії відрізняється високою вибірковістю. Його використовують для визначення близько 40 елементів, які електрохімічно активні в розчинах, а також ряду органічних речовин.

Метод кулонометричного титрування характеризується високою чутливістю (10^{-6} моль/л) і точністю (до 0,05 %), перевершуючи в цьому багато інших методів. Він не вимагає попереднього готування, стандартизації та зберігання стандартних розчинів. Кулонометричне титрування може бути легко автоматизовано.

Успішно застосовується кулонометрія у фазовому і металографічному аналізі, для дослідження кінетики хімічних реакцій, механізму електроокислення та відновлення неорганічних і органічних речовин, вивчення корозії.

Метод кулонометрії не вимагає градуювання вимірювальних приладів, а також побудови градуювальних графіків і в цьому сенсі його можна вважати абсолютним методом.

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Лабораторна робота № 2.11 ВИЗНАЧЕННЯ ТІОСУЛЬФАТ-ІОНІВ ЗА МЕТОДОМ КУЛОНОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ

Прилади та реактиви:

1. Розчин тіосульфату натрію, що аналізують;
2. 0,05 М розчин йодиду калію;
3. 1 % розчин крохмалю;
4. 5 % розчин сульфату калію;
5. Стабілізатор постійного струму марки ПЄФА;
6. Прилад комбінований цифровий Щ-300;
7. Електролізер з генераторним електродом;
8. Перемикач;
9. Секундомір.

Хід роботи

Об'єм розчину, що аналізують, доводять дистильованою водою до позначки в мірній колбі місткістю 50 мл і ретельно перемішують. Аліквотну частину 10 мл вносять в електролізер, додають 50 мл розчину йодиду калію, 3-5 мл розчину крохмалю та занурюють генераторний електрод. Анодну та катодну камери з'єднують електролітичним містком, вмикають магнітну мішалку, вмикають стабілізатор постійного струму, цифровий прилад та через 2-3 хвилини одночасно вмикають перемикач та секундомір. Електроліз ведуть до тих пір, поки розчин не буде мати синій колір. Вимикають секундомір, фіксують час електролізу та записують показання мікроамперметра. Титрування повторюють ще двічі. Обчислення результатів проводять за формулою:

$$m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{M \cdot I \cdot t \cdot V_{\text{м.к.}}}{96500 \cdot V_{\text{ал.}}} (\text{г}),$$

де M – молярна маса $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; I – сила струму, А; t – час електролізу, с; $V_{\text{м.к.}}$ та $V_{\text{ал.}}$ об'єми мірної колби та аліквотної частини розчину, що аналізують (мл).

2.2.3. ЕЛЕКТРОВАГОВИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

В електроваговому (електрогравіметричному) методі аналізовану речовину кількісно виділяють із розчину за допомогою електролізу (хімічного розкладання речовини під дією електричного струму) і за масою металу або його оксиду, що виділився на індиферентному електроді, розраховують вміст аналізованого елемента в пробі.

Електрогравіметричний аналіз можна розглядати як один з видів гравіметрії, у якому роль осаджувача виконують електрони. Електролітично одержувані осадки металів або оксидів є *осаджуваною та ваговою (гравіметричною) формою*.

Найважливішими вимогами до осаджуваної форми є практична нерозчинність і чистота. В електрогравіметрії ці вимоги виконуються ідеально, тому що більшість металів і їхніх оксидів нерозчинні у воді, а при електролітичному осадженні практично не відбувається співосадження, що можна регулювати вибором умов електролізу. Осадки при цьому легко промиваються та зважуються.

Метод характеризується високою точністю: погрішність визначення становить $0,1 \div 0,2$ %. Перевагами є також можливість проведення аналізу без попереднього розподілу та порівняно проста апаратура.

Обмеженнями методу є:

- 1) застосовність до відносно невеликого числа елементів;
- 2) для аналізу порівняно більших вмістів;
- 3) тривалість виконання аналізу.

Електрогравіметричним методом, наприклад, визначають мідь із сірчаноокислого розчину у присутності нітратної кислоти, срібло та кадмій із ціанідного розчину, нікель із аміачного розчину та інші метали.

Перспективними *напрямами розвитку* електрогравіметричного методу є:

- 1) пошук умов для визначення елементів у складних сумішах без розподілу;
- 2) удосконалювання методів внутрішнього електролізу;
- 3) розширення можливостей практичного додатка до різних об'єктів.

До електрогравіметрії відносять також метод внутрішнього електролізу.

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Лабораторна робота №2.12 ЕЛЕКТРОВАГОВЕ ВИЗНАЧЕННЯ МІДІ В РОЗЧИНІ СУЛЬФАТУ МІДІ

Прилади та реактиви:

1. Розчин для електролізу: змішують 100 мл конц. сірчаної кислоти, 5 мл конц. азотної кислоти, 2-4 г сульфату міді та розводять до 1 л дистильованою водою;
2. Катод платиновий сітчастий, анод з платинової проволочки у вигляді спіралі;
3. Прилад для електролізу.

Хід роботи

Катод зважують на аналітичних терезах. В стакан на 250 мл додають 100 мл розчину, що аналізують. Електроди занурюють в розчин на 2/3 довжини (анод і катод не повинні торкатись один одного). Катод з'єднують з "-", а анод з "+". Електроліз продовжують 30 хвилин при 50-70 °С. Для встановлення кінця електролізу в розчин додають дистильовану воду на 1-1,5 см вище попереднього рівня й перевіряють виділення міді на оновленій поверхні катоду. Якщо мідь не виділяється, тоді, не перериваючи електролізу, виймають електроди із розчину, що аналізують. Заміняють стакан з цим розчином на стакан з дистильованою водою та тільки тоді вимикають струм. Катод з осажденою міддю промивають спиртом, висушують в сушильній шафі (до 5 хвилин) при температурі 110÷120 °С і зважують.

Вміст міді розраховують за формулою:

$$C = \frac{(m_2 - m_1)}{V} \cdot 1000 \text{ (г/л)},$$

де m_2 – вага катоду з осадом, г; m_1 – вага катоду до електролізу, г; V – об'єм розчину, що аналізують, мл.

Примітка: мідь з катоду виділяють за допомогою азотної кислоти, ретельно промивають чистою водою, потім етанолом і висушують.

2.2.4. КОНДУКТОМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Кондуктометричний метод аналізу заснований на вивченні залежності між електропровідністю розчину та концентрацією іонів у цьому розчині.

Електрична провідність – електропровідність розчину електроліту – є результатом дисоціації розчиненої речовини та міграції іонів під дією зовнішнього джерела напруги. У полі електричного струму іони, що рухаються в розчині, зазнають гальмуючу дію з боку молекул розчинника і навколишніх протилежно заряджених іонів. Це так звані релаксаційний і електрофоретичний ефекти. Результатом такої гальмуючої дії є опір розчину проходженню електричного струму. Електропровідність розчину визначається, в основному, числом, швидкістю (рухливістю) мігруючих іонів, кількістю перенесених ними зарядів і залежить від температури та природи розчинника.

Розрізняють *питому* (κ) і *еквівалентну* (λ) *електропровідність* розчину.

Питома електропровідність ($\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ або $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) це електропровідність 1 см^3 розчину, що перебуває між електродами площею 1 см^2 кожний, відстань між якими дорівнює 1 см .

$$\kappa = \alpha \cdot c \cdot F \cdot (z_+ \cdot u_+ + z_- \cdot u_-),$$

де α – ступінь дисоціації електроліту; c – концентрація електроліту, моль/ см^3 ; F – число Фарадея; u_+ , u_- , z_+ , z_- – швидкість руху ($\text{см}/\text{с}$) і заряд катіонів і аніонів, відповідно, при напруженості електричного поля $1 \text{ В}/\text{см}$.

Еквівалентна електропровідність ($\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$) – це електропровідність розчину, що містить 1 моль електроліту, виміряна при відстані між електродами 1 см . Питома та еквівалентна електропровідність зв'язані між собою рівнянням:

$$\lambda = (1000/c) \cdot \kappa.$$

У кондуктометричному методі аналізу вимірюваним аналітичним сигналом є електропровідність розчину.

Метод може бути реалізований у варіанті прямої кондуктометрії, кондуктометричного титрування, хронокондуктометричного та височастотного титрування.

Пряму кондуктометрію використовують для визначення концентрації розчинів порівняно рідко, оскільки аналітичний сигнал, що реєструється, не є виборчим: електропровідність розчину величина адитивна, обумовлена наявністю всіх іонів у розчині. Прямі кондуктометричні вимірювання успішно використовують, наприклад, для оцінки чистоти розчинника, визначення загального сольового вмісту морських, річкових і мінеральних вод, а також для визначення таких важливих для аналітичної хімії величин, як константи дисоціації електролітів, склад та константи стійкості комплексних сполук, розчинності малорозчинних електролітів.

Більшого поширення в аналітичній практиці одержав метод *кондуктометричного титрування*, заснований на використанні хімічної реакції, у результаті якої відбувається помітна зміна електропровідності розчину.

При кондуктометричному титруванні можуть бути використані хімічні реакції всіх типів. Оскільки електропровідність є функцією концентрації, то електропровідність повинна змінюватися по ходу титрування.

Кондуктометричне титрування має ряд *переваг*: можливо диференційне титрування сумішей ряду кислот або основ, титрування мутних, забарвлених розчинів, а також можливе титрування при утворенні солей, що гідролізуються.

Нижня межа обумовлених концентрацій 10^{-4} моль/л, погрішність визначень 2 %.

Хронокондуктометричне титрування встановлює залежність електропровідності від часу титрування. Цей метод відрізняється від кондуктометричного титрування тим, що замість визначення об'єму титранту, що вступив у реакцію з аналізованою речовиною, вимірюють час титрування в секундах. При цьому попередньо за стандартними зразками визначають “титр секунди”, тобто об'єм

титранту, долитого при постійній швидкості витікання до титрованого розчину.

У методі *високочастотного титрування* спостерігають за зміною електропровідності, діелектричної або магнітної проникності розчину, які можуть змінюватися під дією змінного струму високої частоти. Складність залежності цих величин від складу розчину затрудняє проведення прямого ВЧ-аналізу (**ВЧА**) і, тому, його частіше застосовують у вигляді ВЧ-титрування.

Особливістю методу ВЧА є те, що електроди, які мають певну форму, не контактують з аналізованим розчином. Електропровідність розчину (або його опір) вимірюють у відповідній електролітичній комірці, що представляє собою скляну посудину із вмонтованими електродами. Конструкція комірки для кондуктометричних вимірювань повинна відповідати інтервалу вимірюваних опорів і константа комірки при цих вимірах повинна залишатися постійною. Константа комірки (A , см^{-1}) визначається площею електродів (S , см^2) відстанню між ними (L , см) і залежить від форми посудини й об'єму розчину: $A = L/S$.

Як правило, електроди, виготовлені з листової платини, жорстко закріплені, так що відстань між ними не змінюється.

Кондуктометрію застосовують для аналізу твердих речовин, водних і неводних розчинів, колоїдних систем та різних розплавів. Використання кондуктометрії в аналізі обмежено низькою селективністю кондуктометричного детектування. Близькі значення еквівалентних електропровідностей іонів не дозволяють говорити про те, що окремий іон у суміші зумовлює електропровідність усього розчину. Таким чином, вимірювання електропровідності розчину можуть приносити реальну аналітичну користь лише у тому випадку, коли співвідношення іонів у суміші незмінне від проби до проби. Прикладами можуть служити аналіз промивних вод у ваннах відмивання гальванічного виробництва, контроль приготування технологічних розчинів у промислових умовах і т. д.

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Лабораторна робота № 2.13 ВИЗНАЧЕННЯ У СУМІШІ СІРЧАНОЇ ТА ОЦТОВОЇ КИСЛОТ ПРИ СУМІСНІЙ ПРИСУТНОСТІ МЕТОДОМ ВИСОКОЧАСТОТНОГО КОНДУКТОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ

Прилади та реактиви:

1. Пристрій для високочастотного титрування ТВ-6ЛІ;
2. Колба мірна, 100 мл;
3. Піпетки мірні, 5 мл;
4. Бюретка;
5. Розчин NaOH, 0,1 н;
6. Розчини кислот, що аналізують, з концентрацією 0,1 н.

Хід роботи

Бюретку заповнюють розчином 0,1 н NaOH.

Визначення оцтової кислоти

Відбирають аліквоту 0,1 н CH_3COOH 5 мл і переносять в комірку пристрою для високочастотного титрування. Додають розчин NaOH з бюретки по 1 мл, перемішують за допомогою магнітної мішалки та записують значення в μA . Результати вносять до таблиці.

Будують графік залежності у координатах $\mu\text{A} - V_{\text{NaOH}}$.

Вміст оцтової кислоти (Q, г) розраховують за формулою:

$$Q_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{е(к-ти)}} \cdot V_{\text{м.к.}}}{1000 \cdot V_{\text{ал.}}},$$

де C_{NaOH} – концентрація NaOH, н;

V_{NaOH} – об'єм NaOH, знайдений за графіком, мл;

$M_{\text{е(к-ти)}}$ – молярна маса еквіваленту оцтової кислоти;

$V_{\text{м.к.}}$ та $V_{\text{ал}}$ – об'єми мірної колби та аліквоти, 100 та 5 мл відповідно.

Визначення сірчаної кислоти

Відбирають аліквоту 0,1 н H_2SO_4 5 мл і переносять в комірку пристрою для високочастотного титрування. Додають розчин NaOH з бюретки по 1 мл, перемішують за допомогою магнітної мішалки та записують значення в μA . Результати вносять до таблиці.

Будують графік залежності у координатах $\mu\text{A} - V_{\text{NaOH}}$

Вміст сірчаної кислоти (Q , г) розраховують за формулою:

$$Q_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{E(к-ти)}} \cdot V_{\text{м.к.}}}{1000 \cdot V_{\text{ал.}}},$$

де C_{NaOH} – концентрація NaOH , н;

V_{NaOH} – об'єм NaOH , знайдений за графіком, мл;

$M_{\text{E(к-ти)}}$ – молярна маса еквіваленту сірчаної кислоти;

$V_{\text{м.к.}}$ та $V_{\text{ал}}$ – об'єми мірної колби та аліквоти, 100 та 5 мл відповідно.

Визначення сірчаної та оцтової кислот при сумісній присутності

Відбирають 3 мл 0,1 н H_2SO_4 та 3 мл 0,1 н CH_3COOH , переносять в комірку пристрою. Додають розчин NaOH з бюретки по 0,5 мл, перемішують за допомогою магнітної мішалки та записують значення в μA . Результати вносять до таблиці.

Будують графік залежності у координатах $\mu\text{A} - V_{\text{NaOH}}$

Вміст кислот (Q , г) розраховують за формулою:

$$Q = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{E(к-ти)}} \cdot V_{\text{м.к.}}}{1000 \cdot V_{\text{алл}}},$$

де C_{NaOH} – концентрація NaOH , н;

V_{NaOH} – об'єм NaOH , знайдений за графіком, мл;

$M_{\text{E(к-ти)}}$ – молярна маса еквіваленту кислоти;

$V_{\text{м.к.}}$ та $V_{\text{ал}}$ – об'єми мірної колби та аліквоти, 100 та 3 мл відповідно.

Лабораторна робота № 2.14
ВИЗНАЧЕННЯ У СУМІШІ СУЛЬФАТУ МІДІ ТА СІРЧАНОЇ
КИСЛОТИ ПРИ СУМІСНІЙ ПРИСУТНОСТІ МЕТОДОМ
КОНДУКТОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ

Прилади та реактиви:

1. Пристрій для кондуктометричного титрування;
2. Колба мірна, 100 мл;
3. Піпетки мірні, 5 мл;
4. Бюретка;
5. Розчин NaOH, 0,1 н;
6. Розчини CuSO₄ та H₂SO₄, що аналізують, з концентрацією 0,1 н.

Хід роботи

Відбирають 2,5 мл 0,1 н CuSO₄ та 5 мл 0,1 н H₂SO₄, переносять в комірку пристрою, додають дистильовану воду до занурення електродів у розчин. Розчин NaOH додають з бюретки по 0,5 мл, перемішують за допомогою магнітної мішалки та записують значення χ . Результати вносять до таблиці.

Будують графік залежності у координатах $\chi - V_{\text{NaOH}}$

Концентрації кислот (С, н) розраховують за формулами:

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{1(\text{NaOH})}}{V_{\text{H}_2\text{SO}_4}},$$

$$C_{\text{CuSO}_4} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{2(\text{NaOH})}}{V_{\text{CuSO}_4}},$$

де C_{NaOH} – концентрація NaOH, н;

$V_{1(\text{NaOH})}$ – об'єм NaOH, витрачений на титрування сірчаної кислоти, мл;

$V_{2(\text{NaOH})}$ – об'єм NaOH, витрачений на титрування сульфату міді, мл;

$V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ та V_{CuSO_4} – об'єми розчинів, що аналізують, 5 та 2,5 мл відповідно.

Контрольні питання до розділу 2.2

1. Іонометрія та потенціометричне титрування. Типи реакцій, що використовуються у методі потенціометричного титрування.
2. Інтегральні й диференційні криві потенціометричного титрування. Графічний спосіб визначення кінцевої точки титрування.
3. У чому полягає сутність потенціометричного визначення рН? Які індикаторні електроди використовують для визначення рН?
4. Яка будова скляного електрода? Вкажіть його переваги та недоліки.
5. Назвіть відповідні пари електродів та наведіть приклади потенціометричного титрування з використанням: а) реакції кислотно-основної взаємодії; б) реакції осадження; в) реакції комплексоутворення; г) реакції окислення-відновлення.
6. Сутність кулонометричного методу аналізу. Закони Фарадея. Особливості та області застосування кулонометрії.
7. Класифікація кулонометричних методів: пряма кулонометрія та кулонометричне титрування.
8. Кулонометрія при постійній силі струму (амперостатична) і при постійному потенціалі (потенціостатична).
9. Визначення кількості електрики. Типи кулонометрів і принцип їхньої роботи.
10. Способи фіксування кінцевої точки кулонометричного титрування.
11. Навести приклади кулонометричного титрування: а) електрогенерованими окисниками; б) електрогенерованими відновниками; в) з використанням реакцій осадження; г) з використанням реакцій комплексоутворення; д) з використанням реакцій кислотно-основної взаємодії.
12. Сутність кондуктометричного методу аналізу. Пряма кондуктометрія: переваги й недоліки.
13. Кондуктометричне титрування. Хронокондуктометричне титрування. Високочастотне титрування.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Кельнер Р., Мерме Ж.-М., Отто М., Видмер Г.М. (ред.) Аналитическая химия. Проблемы и подходы.— М.: Мир, 2004. Том 1. — 608 с.; Том 2. — 768 с.
2. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа.— М.: Мир, 1989. — 608 с.
3. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. Т.1, 2. — М.: Химия, 1990. — Т.1. — 480 с.; Т. 2. — 846 с.
4. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. — М.: Высшая школа, 1991. — 255 с.
5. Золотов Ю.А. (ред.) Основы аналитической химии. Том 1. Общие вопросы. Методы разделения. Учебник для вузов в 2-х томах. — М.: Высшая школа, 2002. — 351 с.
6. Золотов Ю.А. (ред.) и др. Основы аналитической химии. Кн. 2: Методы химического анализа. Учебник для вузов в 2-х томах. — М.: Высшая школа, 2002. — 494 с.
7. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2-х кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа: учеб. — М.: Дрофа, 2002. — 384 с.
8. Москвин Л.Н., Родинков О.В. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии: учебник. — 2 изд. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2012. — 352 с.
9. Зінчук В.К., Левицька Г.Д., Дубенська Л.О. Фізико-хімічні методи аналізу: навчальний посібник. — Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2008. — 362 с.
10. Тимошук О.С., Тимошук С.В., Врублевська Т.Я., Пацай І.О. Основи електроаналітичної хімії: навчальний посібник. — Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2018. — 438 с.
11. Юрченко О.І., Бугаєвський О.А., Дрозд А.В., Мельник В.В., Холін Ю.В. Аналітична хімія. Загальні положення. Якісний та кількісний аналіз: навчальний посібник. — Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2013. — 344 с.

12. Левицька Г.Д., Дубенська Л.О. Електрохімічні методи аналізу: навчальний посібник. – Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2011. – 273 с.
13. Чеботарьов О.М., Топоров С.В., Гузенко О.М., Рахлицька О.М. Теоретичні основи аналітичної хімії. Розрахунки хімічної рівноваги : навчально-методичний посібник для студентів II курсу факультету хімії та фармації спеціальності «102 Хімія» рівня вищої освіти першого (бакалаврського). – Вид. 2-ге, доповнене. – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2019. – 112 с.
14. Топоров С.В., Хома Р.Є. Аналітична хімія. Фізико-хімічні методи аналізу. Ч. I. Електрохімічні методи аналізу : методичний посібник для самостійної роботи студентів хімічного факультету Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2016. – 76 с.
15. Чеботарьов О.М., Топоров С.В. Аналітична хімія. Фізико-хімічні методи аналізу. Ч. II. Оптичні методи аналізу: методичний посібник для самостійної роботи студентів хімічного факультету Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2017. – 92 с.
16. Стайков А.І., Топоров С.В. Методичні вказівки до лабораторних робіт з фотометричного та люмінесцентного методів аналізу для студентів хімічного факультету. – Одеса: Астропринт, 2001. – 40 с.
17. Топоров С.В., Чеботарев А.Н., Стайков А.И. Методичні вказівки по потенціометричним методам аналізу для студентів II курсу хімічного факультету. – Одеса: Астропринт, 1994. – 32 с.
18. Стайков А.І., Чеботарьов О.М., Топоров С.В., Шалан В.О. Спектральний та люмінесцентний методи в якісному аналізі: Методичні вказівки до лабораторного практикуму для студентів хімічного факультету. – Одеса: Астропринт. 1996. – 32 с.
19. Малахова Н.М. Теоретичні основи аналітичної хімії. Опорні конспекти-плакати для курсу “Аналітичної хімії”. – Одеса: ОНУ, 1998. – 26 с.

Навчальне видання

Чеботарьов Олександр Миколайович,
Топоров Сергій Васильович,
Гузенко Олена Михайлівна,
Хома Руслан Євгенійович,
Снігур Денис Васильович

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

ПРАКТИКУМ

до лабораторних робіт для студентів II курсу
факультету хімії та фармації

В авторській редакції

Підп. до друку 24.11.2020. Формат 60х84/16
Ум.-друк. арк. 4,65. Тираж 30 пр.
Зам. № 2152.

Видавець і виготовлювач
**Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова**

65082, Україна, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.
Тел.: (048) 723 28 39, E-mail:druk@onu.edu.ua