

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені І. І. МЕЧНИКОВА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ
КАФЕДРА АНАЛІТИЧНОЇ ТА ТОКСИКОЛОГІЧНОЇ ХІМІЇ

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

ЕЛЕКТРОННІ МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до лабораторних робіт з дисципліни «Хімія»
для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти
біологічного факультету
спеціальності G21 Біотехнології та біоінженерія

Одеса
ОНУ імені І. І. Мечникова
2026

УДК 543.061 А64

Укладачі:

О. М. Рахлицька, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії;

Т. М. Щербакова, кандидат хімічних наук, доцент, зав. кафедри аналітичної та токсикологічної хімії;

О. М. Гузенко, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії;

О. М. Жуковецька, кандидат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії.

Рецензенти:

Д. В. Снігур, кандидат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова;

Т. А. Кіоссе, доктор хімічних наук, доцент кафедри неорганічної хімії та хімічної екології Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

Рекомендовано вченою радою факультету хімії та фармації

ОНУ імені І. І. Мечникова.

Протокол № 2 від 21 жовтня 2025 р.

А64 **Аналітична** хімія [Електронний ресурс] : електрон. метод. вказівки до лаб. робіт з дисципліни «Хімія» для здобувачів першого (бакалавр.) рівня вищ. освіти біол. ф-ту спец. G21 Біотехнології та біоінженерія / уклад.: О. М. Рахлицька, Т. М. Щербакова, О. М. Гузенко, О. М. Жуковецька. Одеса : ОНУ імені І. І. Мечникова, 2026. 94 с. 1,6 МБ.

Методичні вказівки складено відповідно до програми курсу «Хімія» для студентів біологічного факультету до модулю «Аналітична хімія». Викладено інформаційний обсяг навчальної дисципліни «Аналітична хімія», загальні питання та методичні матеріали до лабораторних робіт з врахуванням спеціальності G21 Біотехнології та біоінженерія. Значне місце відводиться теоретичним та практичним основам методів якісного та кількісного аналізу, наведено реакції визначення катіонів та аніонів.

Методичні вказівки адресовані здобувачам біологічного факультету спеціальності G21 Біотехнології та біоінженерія першого (бакалаврського) рівня вищої освіти. Може бути корисний для студентів природничих факультетів при підготовці до занять з аналітичної хімії.

УДК 543.061

ЗМІСТ

ВСТУП	5
ТЕМИ ЛАБОРАТОРНИХ ЗАНЯТЬ ТА ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ	6
I. ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 1. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ	7
ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ ПРИ РОБОТІ В ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ	7
ПРОВЕДЕННЯ РЕАКЦІЙ МЕТОДОМ ХІМІЧНОГО НАПІВМІКРОАНАЛІЗУ	9
Лабораторна робота № 1	13
1.1. Аналітичний ефект реакції	13
1.2. Біоаналітика: Ідентифікація натрію тіосульфату $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ з використанням реакцій різних типів	17
1.3. Умови виконання аналітичних реакцій	18
1.4. Окислювально-відновні реакції в аналітичній хімії	20
1.5. Біоаналітика: Реакції окислення-відновлення для виявлення вітаміну С	27
Перелік питань до лабораторного заняття 1	29
РЕАКЦІЇ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ	30
Лабораторна робота № 2	32
2.1. Реакції комплексоутворення за участю неорганічних лігандів	32
2.2. Комплексні сполуки як аналітичні реагенти	35
2.3. Реакції комплексоутворення з органічними лігандами	36
Перелік питань до лабораторного заняття 2	40
МЕТОДИ РОЗДІЛЕННЯ ТА КОНЦЕНТРУВАННЯ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ. КИСЛОТНО-ОСНОВНА КЛАСИФІКАЦІЯ КАТІОНІВ ТА АНІОНІВ	41
РЕАКЦІЇ ОСАДЖЕННЯ В АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ	43
Лабораторна робота № 3	46
3.1. Використання реакцій осадження для виявлення і розділення іонів	46
3.2. Біоаналітика: Якісне визначення неорганічних сполук кісткової тканини реакціями осадження та комплексоутворення	50
Перелік питань до лабораторного заняття 3	51
II. ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 2. КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ	52
ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНІВ ТОЧНОЇ ТА ПРИБЛИЗНОЇ КОНЦЕНТРАЦІЙ	52

ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТИТРИМЕТРІЇ	54
МЕТОД КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРУВАННЯ	60
Лабораторна робота № 4	61
4.1. Приготування розчинів точної та приблизної концентрацій	61
4.2. Визначення карбонатної жорсткості води	64
4.3. Ацидиметричне визначення тимчасової жорсткості води	65
4.4. Визначення загальної жорсткості води	69
Перелік питань до лабораторного заняття 4	70
ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНЕ ТИТРУВАННЯ	71
Лабораторна робота № 5	74
5.1. Перманганатометричне титрування. Стандартизація розчину перманганату калію за оксалатом натрію	74
5.2. Перманганатометричне визначення заліза (II)	75
5.3. Біоаналітика: Перманганатометричне визначення окиснюваності технологічної води	76
5.4. Біоаналітика: Перманганатометричне визначення вітаміну Р у чаї – чорному та зеленому	77
Перелік питань до лабораторного заняття 5	78
ОСАДЖУВАЛЬНЕ ТИТРУВАННЯ	79
АРГЕНТОМЕТРІЯ	79
ГРАВІМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ	82
ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ	85
Лабораторна робота № 6	86
6.1. Пряме потенціометричне визначення рН кислот та основ	86
6.2. Потенціометричне визначення оцтової кислоти	86
Перелік питань до лабораторного заняття 6	87
СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ	88
Лабораторна робота № 7	90
7.1. Фотометричне визначення купрума (II) в розчині	90
7.2. Біоаналітика: Кількісне спектрофотометричне визначення загального білка сироватки крові за біуретовою реакцією	91
Перелік питань до лабораторного заняття 7	92
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	93

ВСТУП

*«Хімія розумна: мудрість конденсує,
а дурість розчиняє»
(Болеслав Вольтер)*

Аналітична хімія – не просто дисципліна, що накопичує і систематизує знання; ця наука має величезне практичне значення в житті суспільства. Вона відшуковує та створює засоби для хімічного аналізу і забезпечує його здійснення. Без ефективних хімічних аналізів неможливе функціонування провідних галузей, у тому числі біології та біотехнології, неможливий розвиток багатьох суміжних областей знання.

Аналітична хімія – це наука, що розробляє теоретичні основи і методи хімічного аналізу. *Практичним завданням* аналітичної хімії є встановлення хімічного складу речовин або їхніх сумішей.

Якісний аналіз дозволяє встановити, з яких хімічних елементів, іонів, молекул чи груп атомів складається досліджувана проба (біологічний об'єкт). **Кількісний аналіз** дає відомості про кількісний вміст окремих компонентів складної речовини або суміші речовин. Хімічні речовини, що входять до складу біологічних об'єктів, аналізують за допомогою різних методів. Застосовують хімічні, інструментальні і біологічні методи аналізу.

Найважливішу роль аналітична хімія відіграє також і в суміжних з хімією областях науки – мінералогії, геології, фізіології, біології, а також у медичних, агрономічних і технічних науках. Без сучасних методів аналізу неможливий синтез хімічних сполук, до яких відносяться білки, лікарські препарати, добрива, гербіциди та ін.

Методика користування посібником передбачає самостійне вивчення студентами необхідних теоретичних питань за допомогою підручників з аналітичної хімії, а також розв'язання розрахункових завдань. Перед виконанням лабораторної роботи студент повинен уважно ознайомитися з наданим у посібнику матеріалом лабораторного заняття. При виконанні роботи необхідно строго дотримуватися зазначеної методики проведення експерименту.

ТЕМИ ЛАБОРАТОРНИХ ЗАНЯТЬ ТА ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

№ п/п	Назва лабораторної роботи	К-сть годин
1	Проведення реакцій методом якісного хімічного напівмікроаналізу. Аналітичний ефект реакцій. Умови проведення аналітичних реакцій. Окислювально-відновні реакції для виявлення і розділення катіонів та аніонів	4
2	Реакції комплексоутворення в аналітичній хімії з органічними та неорганічними лігандами	2
3	Виявлення та розділення іонів з використанням реакцій осадження	2
4	Приготування розчинів точної та приблизної концентрацій. Ацидиметрія. Приготування та стандартизація робочого розчину хлороводневої кислоти. Приготування стандартного розчину тетраборату натрію. Ацидиметричне визначення тимчасової жорсткості води. Комплексонометрія. Комплексонометричне визначення загальної жорсткості води	4
5	Окислювально-відновне титрування. Перманганатометрія. Перманганатометричне визначення Феруму(II). Перманганатометричне визначення окиснюваності технологічної води. Аргентометрія. Визначення хлоридів у питній воді	2
6	Інструментальні методи аналізу; потенціометрія. Потенціометричне визначення оцтової кислоти. Пряма потенціометрія	2
7	Інструментальні методи аналізу: спектрофотометрія. Фотометричне визначення купруму (II). Кількісне спектрофотометричне визначення загального білка сироватки крові за біуретовою реакцією	2
8	Практична контрольна робота: «Якісний та кількісний вміст вітаміну С (аскорбінової кислоти) в рослинному матеріалі»	4
Усього 22 год		

Правила оформлення лабораторних робіт

Після виконання експерименту треба записати в робочий зошит тему та мету роботи, методику експерименту, хімічні рівняння реакції в повному і скороченому іонному вигляді, спостереження, всі отримані дані та розрахунки. Графічні залежності оформлюються в редакторі Excel або на міліметровому папері.

I. ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 1

ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

*Не можна допустити, щоб люди направляли
на своє власне знищення ті сили природи,
які вони зуміли відкрити і підкорити
(Жоліо-Кюрі Фредерік)*

Теоретичний матеріал

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ ПРИ РОБОТІ В ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ

1. *Заходьте до лабораторії тільки з дозволу викладача.* Заходьте і виходьте з лабораторії спокійно, щоб випадково не перекинути хімічний посуд з приладами або склянки з реактивами, що стоять на столах.

2. *У лабораторії категорично забороняється:*

- працювати без халата;
- працювати одному в лабораторії;
- залишати лабораторію без дозволу викладача;
- пробувати на смак хімічні реактиви, допускати їх контакти зі шкірою;
- залишати відкритими шкідливі хімічні речовини і зберігати в столі речовини без відповідного надпису;
- брати для роботи реактиви невідомого походження, проводити синтез в забрудненому хімічному посуді;
- нахилятися над посудом, у якому кипить рідина;
- працювати у витяжній шафі з повністю піднятими дверцятами, просувати голову до витяжної шафи;
- виливати в раковину концентровані розчини кислот і лугів, а також органічні розчинники, сильно пахучі й вогнєнебезпечні речовини та їх розчини;
- затягувати ротом у піпетки органічні і неорганічні сполуки та їх розчини;
- одному переносити бутілі з хімічними речовинами;
- виносити з лабораторії посуд та хімічні реактиви;
- залишати без нагляду діючі прилади;
- приймати їжу, пити воду з хімічного посуду.

3. *Працювати в лабораторії необхідно тільки в халаті з бавовняної тканини, який одягають на верхній одяг та застібають спереду.*

4. *Кожен студент повинен працювати на закріпленому за ним робочому місці.* Основним місцем виконання лабораторних робіт є робочий стіл,

на якому необхідно дотримувати чистоту й порядок. Під час проведення досліду на робочому місці не повинно бути нічого зайвого; всі предмети необхідно розставити в певному порядку так, щоб їх зручно було брати, не зачепивши за предмети, що розташовані поряд.

5. *У лабораторії треба зберігати тишу, підтримувати чистоту, порядок й дотримуватись усіх правил з техніки безпеки при виконанні роботи.*

6. *Забороняється займатися в лабораторії сторонньою роботою (читати художню літературу, виконувати завдання з інших дисциплін, розмовляти по телефону). Неакуратність, неуважність і поспіх часто призводять до нещасних випадків з тяжкими наслідками.*

7. *Досліди треба проводити тільки в чистому хімічному посуді. Після закінчення роботи студент повинен помити посуд.*

8. *Перед тим як приступити до роботи студент повинен добре засвоїти техніку виконання лабораторної роботи, вивчити хімічні й токсичні властивості вихідних речовин, розчинників та речовини, яку синтезують, або з якими речовинами працюють. Перевірте, чи є все необхідне для дослідів, і продумайте послідовність виконання кожного з них.*

9. *При виконанні лабораторних робіт всі спостереження потрібно записувати в спеціальний зошит – лабораторний журнал – безпосередньо після кожного досліду.*

10. *Дбайливо ставтеся до обладнання лабораторії.*

11. *Користуватися реактивами можна лише із тих склянок, на яких є надписи.*

12. *Не можна куштувати хімічні речовини на смак, їсти та пити в хімічному кабінеті.*

13. *Кожен студент повинен знати, де розташовані в лабораторії засоби протипожежної безпеки й аптечка, вміти ними користуватися та надавати першу допомогу при нещасних випадках.*

ПРОВЕДЕННЯ РЕАКЦІЙ МЕТОДОМ ХІМІЧНОГО НАПІВМІКРОАНАЛІЗУ

При виконанні хімічного якісного аналізу потрібна певна кількість речовини. В залежності від взятої для аналізу кількості речовини методи аналізу діляться на **макрометоди, напівмікрометоди, мікрометоди та ультрамікрометоди аналізу (таблиця).**

Теоретичні основи всіх методів однакові. Різниця полягає лише у застосовуваних посуді, техніці, апаратурі: мікроаналіз – реакції проводять у пробірках, субмікроаналіз – під мікроскопом.

Назва		Маса речовин, г	Об'єм розчину, мл
Нова	Стара		
Грам-метод	Макроаналіз	0,1–10	10–100
Сантіграм-метод	Напівмікроаналіз	0,01–0,1	1–10
Міліграм-метод	Мікроаналіз	10^{-3} – 10^{-6}	10^{-1} – 10^{-4}
Мікрограм-метод	Ультрамікроаналіз	10^{-6} – 10^{-8}	10^{-4} – 10^{-6}
Нанограм-метод	Субмікрограм-метод	10^{-9} – 10^{-12}	10^{-7} – 10^{-10}

Аналіз речовин мікро- або напівмікрометодом має ряд переваг:

- 1) Зменшується витрата реагентів у сотні разів.
- 2) Повітря лабораторного приміщення не так сильно забруднюється шкідливими речовинами.
- 3) Не потребує спеціального посуду.
- 4) Економія часу.

Техніка проведення аналітичних реакцій:

«Сухим» способом

Реакції, що виконуються сухим способом, мають допоміжний характер. Їх зазвичай використовують у попередніх випробуваннях.

Пірохімічний

А) Перевірка на забарвлення полум'я:

Na – жовтий,

K – фіолетовий

Ba – жовто-зелений

Sr – малиновий

Б) Одержання забарвлених перлин при сплавленні досліджуваної речовини з бурою ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$):

CoO – синій, Cr_2O_3 – зелений

В) Розжарювання досліджуваної речовини на вугіллі за допомогою паяльної трубки. При цьому одержують забарвлені нальоти металів або оксидів:
Pb – жовтий, As – білий

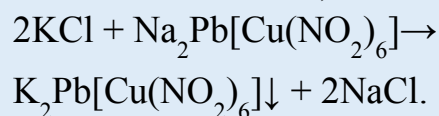
«Мокрим» способом – Речовину розчиняють

Пробірковий

Краплинний

Мікрокристалоскопічні реакції

(на предметному склі спостерігають колір і форму кристалів, заломлення світла)



Коричневі кристали кубічної форми

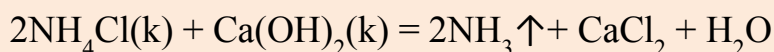
Механо-хімічний метод

Розтирання сухих речовин, в результаті чого змінюється:

- забарвлення



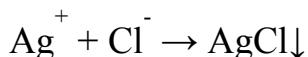
- виділяється газ



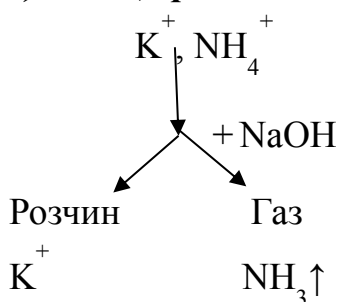
З чималого різноманіття хімічних і фізичних процесів, у яких може взяти участь елемент, для аналітичних цілей використовують лише ті, які супроводжуються *аналітичним ефектом*, який дозволяє одержати інформацію про наявність і кількість відповідного елемента. Такі процеси (реакції) називають *аналітичними*.

Аналітична реакція – це реакція, яка використовується для аналітичних цілей та супроводжується аналітичним ефектом. Речовину, що його викликає, називають **реактивом**.

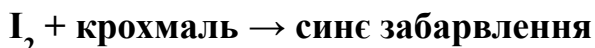
1) Реакції відкриття, виявлення, визначення або ідентифікації – аналітичні реакції



2) Реакції розділення



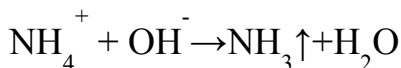
1) Специфічні – це реакції, які дозволяють визначити іони в умовах досліду в присутності інших іонів без попереднього їх відділення.



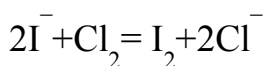
2) Селективні – це реакції, які дають аналітичний ефект в присутності обмеженої кількості іонів.

3) Групові – це реакції, які дають аналогічний аналітичний ефект на групу іонів з близькими властивостями. Використовують для розділення іонів

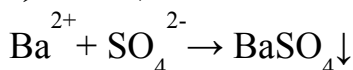
1) Кисотно-основні реакції



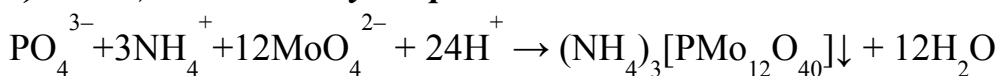
2) Окисно-відновні реакції



3) Реакція осадження

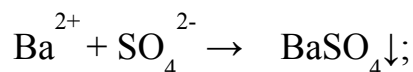


4) Реакція комплексоутворення

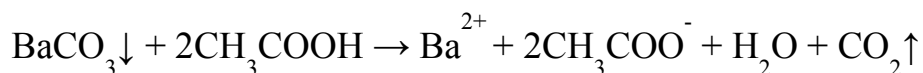


Аналітичні якісні реакції між електролітами протікають зазвичай у водних розчинах, тому їх записують у скороченій іонній формі за такими правилами:

- для сильних електролітів записують тільки ті іони, які вступають у ефективні зіткнення, що призводять до утворення малорозчинної сполуки, слабого електроліту або газоподібного продукту, наприклад:



- слабкі електроліти, малорозчинні та газоподібні речовини записують у молекулярній формі, наприклад:



Вимоги до аналітичних реакцій:

1. Відносно велика швидкість проходження реакції (**експресність**).
2. Реакція повинна бути **характерною, стехіометричною і стійкою до дій зовнішніх факторів**.
3. **Правильність результатів аналізу** – близькість отриманого результату до істинного.
4. **Специфічність або селективність (вибірковість)** – характеризує можливість визначення даної речовини в присутності сторонніх речовин.
5. **Чутливість реакції** – це найменша концентрація іонів, яку можна відкрити або визначити за допомогою даної реакції при певних умовах її виконання.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1

Проведення реакцій методом якісного хімічного напівмікроаналізу.

Аналітичний ефект реакції.

Умови виконання аналітичних реакцій.

Окислювально-відновні реакції для виявлення і розділення катіонів та аніонів

Мета: оволодіння технікою якісного напівмікроаналізу, способами підготовки зразків до аналізу; ознайомлення із закономірністю перебігу хімічних реакцій, що використовуються в хімічному аналізі; ознайомлення з теорією та практикою якісного аналізу, з аналітичною характеристикою катіонів та аніонів, принципами систематичного та дрібного ходу аналізу; класифікацією катіонів і аніонів за аналітичними групами; знати принципи використання окислювально-відновних реакцій для виявлення і розділення катіонів та аніонів.

План заняття

1. Організаційні питання: мета, завдання лабораторних занять з аналітичної хімії, правила оформлення лабораторних робіт.
2. Техніка безпеки при роботі в хімічній лабораторії.
3. Проведення реакцій методом хімічного напівмікроаналізу.
4. Аналітичні реакції та аналітичний ефект.
5. Умови виконання аналітичних реакцій. Буферні розчини.
6. Кисотно-основна класифікація катіонів та аніонів на аналітичні групи.
7. Окислювально-відновні реакції для визначення та розділення катіонів.
8. Окислювально-відновні реакції для визначення та розділення аніонів.
9. Вирішення задач з теми «Розрахунки іонної сили розчинів активної концентрації та рН, рОН розчинів. Розрахунок рН для розчинів кислот, основ та буферних систем».

Практичне дослідження

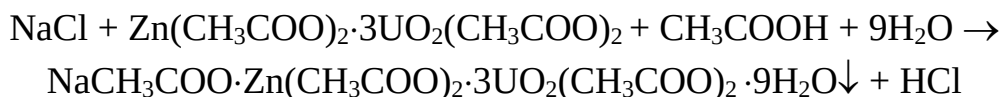
1.1. Аналітичний ефект реакції

Аналітичний сигнал (зовнішній ефект), що виникає при взаємодії визначаємого іона з реагентом, може реєструватися візуально – хімічні методи, або за допомогою приладу – фізичні та фізико-хімічні методи.

Аналітичний ефект реакції	Спостереження
1. Утворення осаду – Реакція іонів Ag^+ з хлорид-іонами: Катіони II аналітичної групи (за кислотно-основною класифікацією) з HCl утворюють осад білого кольору. $AgNO_3 + HCl \rightarrow HNO_3 + AgCl\downarrow$ Осад аргентум хлориду розчиняється в надлишку концентрованої HCl з утворенням комплексного іона: $AgCl\downarrow + 2HCl = H_2[AgCl_3].$ <i>Виконання реакції.</i> До 1–2 крапель розчину аргентум нітрату додають однаковий об'єм розчину HCl. – Реакція іонів Ba^{2+} із сульфат-іонами. H_2SO_4 і розчинні у воді сульфати утворюють із Ba^{2+} білий кристалічний осад: $BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HCl \quad ДР(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}.$ $BaSO_4$ – малорозчинна сіль сильної кислоти, не розчинна в сильних кислотах. <i>Виконання реакції.</i> До 1–2 крапель розчину солі барію додають 2–3 краплі розведеної сірчаної кислоти. Випробовують отриманий осад стосовно дії HCl. – Реакція іонів заліза(III) з гексацианофератом(II) калію. $K_4[Fe(CN)_6]$ у кислому середовищі утворює із Fe(III) темно-синій осад «берлінської лазурі»: $Fe^{3+} + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow KFe[Fe(CN)_6]\downarrow + 3K^+$ Реакція специфічна. Проведенню реакції заважають окиснювачі, що окисляють реактив. Луги розкладають «берлінську лазур» з виділенням $Fe(OH)_3$. <i>Виконання реакції.</i> До 1–2 крапель розчину солі Fe(III) додають рівний об'єм розчину $K_4[Fe(CN)_6]$.	
2. Виділення газоподібних речовин – Реакція аніонів CO_3^{2-} з кислотами. Сильні мінеральні кислоти розкладають карбонати з виділенням CO_2: $CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2CO_3$ $H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow.$	

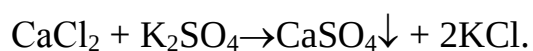
CO₂ можна виявити за помутнінням вапняної або баритової води, тобто насичених розчинів Ca(OH)₂ або Ba(OH)₂: $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \uparrow \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}.$ При тривалому насиченні розчину CO₂ помутніння може зникнути: $\text{CaCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(HCO}_3)_2$. <i>Виконання реакції.</i> У пробірку поміщають 5–6 крапель розчину, що містить карбонат-іони, і доливають приблизно рівний об'єм 2 М розчину HCl. Відразу ж закривають пробірку пробкою, у яку вставлена запаяна трубка з отвором. У трубку попередньо поміщають 1–2 краплі Ca(OH)₂. – Реакція іонів NH₄⁺ з лугами. Під дією лугів із розчинів амонієвих солей при нагріванні виділяється газоподібний аміак: $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}.$ Аміак, що виділяється, може бути виявлений за посинінням лакмусового або почервонінням фенолфталеїнового паперів, змочених дистильованою водою і внесених в пари, а також за почорнінням фільтрувального паперу, змоченого розчином нітрату ртуті(I): $2\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = [\text{O} \begin{array}{c} \text{Hg} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Hg} \end{array} \text{NH}_2] \text{NO}_3 + 2\text{Hg} \downarrow + 3\text{NH}_4\text{NO}_3.$ <i>Виконання реакції.</i> У пробірку поміщають 2–3 краплі розчину, що містить іони амонію, додають 2–3 краплі розчину лугу та нагрівають. До отвору пробірки підносять попередньо змочений дистильованою водою індикаторний папір, та спостерігають зміну його забарвлення.	
3. Утворення кристалів. Мікрокристалоскопічні реакції – Реакція іонів K⁺ з гексанітрокупратом(II) натрію – свинцю. Потрійний нітрит – гексанітрокупрат(II) натрію-плюмбуму Na₂Pb[Cu(NO₂)₆] утворює в нейтральному або слабнокислому (pH 5) середовищі чорні або коричневі кубічні кристали K₂Pb[Cu(NO₂)₆]: $2\text{KCl} + \text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6] \rightarrow \text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6] \downarrow + 2\text{NaCl}.$ <i>Виконання реакції.</i> На предметне скло наносять краплю розчину солі калію та випаровують досуха. Поміщають поруч краплю реактиву і змішують паличкою із сухим залишком. Розглядають під мікроскопом форму та забарвлення кристалів. – Реакція іонів Na⁺ із цинк-ураніл ацетатом. З розчинів солей натрію, підкислених оцтовою кислотою, цинк-ураніл ацетат	

$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ осаджує зеленувато-жовті тетраедри ацетату натрій – цинку – уранілу:



Виконання реакції. На предметне скло наносять краплю розчину солі натрію, випарюють досуха, поміщають поруч краплю розчину реактиву й кінцем скляної палички з'єднують із сухим залишком. Через 2–3 хвилини розглядають під мікроскопом форму і кольори кристалів.

– **Реакція іонів Ca^{2+} з розчинними сульфатами.** Іон SO_4^{2-} осаджує Ca^{2+} з досить концентрованих розчинів його солей:



CaSO_4 нерозчинний в кислотах і лугах. При проведенні мікрокристалоскопічної реакції CaSO_4 утворює білі голчасті зібрані в пучки кристали гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Це відрізняє Ca^{2+} від Ba^{2+} та Pb^{2+} .

Виконання реакції. До краплі розчину солі кальцію на предметному склі додають краплю розчину K_2SO_4 і упарюють до появи окантовки по краю краплі. Розглядають під мікроскопом форму та забарвлення кристалів.

4. Зміна кольорів розчину

– **Реакція іонів Fe^{3+} з тіоціанатом амонію або калію.** NH_4SCN або KSCN у кислому середовищі утворює із іонами Fe^{3+} комплексні тіоціанати заліза, що забарвлюють розчин у кроваво-червоний колір: $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$.

Склад комплексу, що утворюється, непостійний і може залежно від концентрації іонів Fe^{3+} і SCN^- коливатися від $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ до $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$. При надлишку реактиву рівновага цієї оборотної реакції зрушується вправо та забарвленість розчину підсилюється. Появі забарвлення заважають речовини, що утворюють комплекси з Fe^{3+} , наприклад, фториди: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6] + 6\text{KF} \leftrightarrow \text{K}_3[\text{FeF}_6] + 6\text{KSCN}$.

Виконання реакції. До 1–2 крапель розчину, що містить Fe^{3+} , додають 1–2 краплі розчину тіоціанату (NH_4SCN або KSCN). Спостерігають за зміною забарвлення розчину. Вивчають дію надлишку KF на розчин.

5. Проба на забарвлення полум'я

Виконуючи проби на забарвлення полум'я, досліджувану речовину (у вигляді солі) на петлі платинового дротика вносять у безбарвне полум'я пальника. За характерним забарвленням полум'я довідуються про присутність того або іншого елемента.

Забарвлення полум'я деякими елементами

Іон	Забарвлення полум'я	Спостереження	
Натрію	Яскраво-жовтий		
Калію	Фіолетовий		
Кальцію	Цегляно-червоний		
Стронцію	Карміново-червоний		
Барію	Жовто-зелений		
Літію	Малиновий		
Купруму і бору	Яскраво-зелений		
Плюмбуму і арсенію	Блідо-голубий		
Задача		Спостереження	Висновок про іон металу

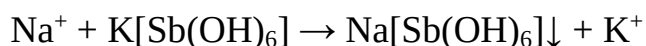
1.2. Біоаналітика.: Ідентифікація натрію тіосульфату $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ з використанням реакцій різних типів

Кристали $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – безбарвні, прозорі. В сухому повітрі вивітрюється, у вологому – злегка розпливається. Дуже легко розчинний у воді, практично нерозчинний у 96 % спирті. *Застосування.* Детоксикуючий, десенсибілізуючий засіб. Іноді як інсектицидний засіб.

Ідентифікація

1. Реакції на катіон натрію (Na^+):

а) Утворення осаду: з розчином калію гексагідроксостібіатом— при нагріванні і наступному охолодженні утворюється щільний білий осад:

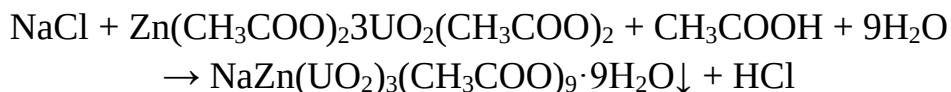


б) Проба на забарвлення полум'я

Сіль натрію, змочена кислотою хлористоводневою, забарвлює безбарвне полум'я в жовтий колір.

в) Утворення кристалів. Мікрокристалоскопічні реакції

Дія цинк-ураніл-ацетату $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$ на іони натрію у нейтральних або оцтовокислих розчинах. При цьому утворюються блідо-жовтий осад цинк-ураніл-ацетату натрію:

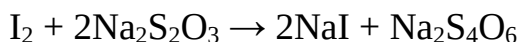


Під мікроскопом кристали $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ мають вигляд правильних октаедрів або тетраедрів. Виявленню іонів Na^+ у цьому випадку не заважають іони K^+ та NH_4 .

2. Реакції на аніони $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

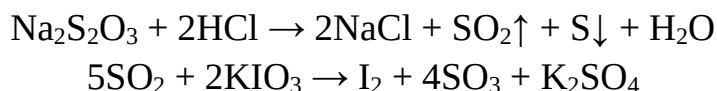
а) Зміна кольору розчину

Субстанція знебарвлює розчин калію йодиду йодований ($\text{I}_2 + \text{KI} = [\text{KI}_3]$):



б) Виділення газоподібних речовин

При додаванні до субстанції кислоти хлористоводневої утворюється осад сірки і виділяється газ, який забарвлює йодкрохмальний папір у синій колір:



Висновок:

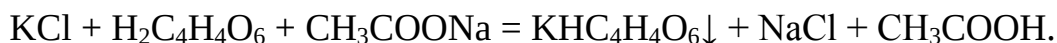
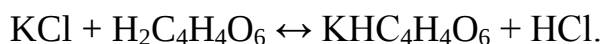
1.3. Умови виконання аналітичних реакцій

Виконуючи аналітичну реакцію, дотримуються умов, які визначаються властивостями продукту, що утворюється. При недотриманні цих умов результат не може вважатися достовірним. Найбільше важливо дотримуватися наступних умов:

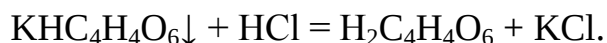
1. Достатня концентрація реактиву і речовини, що аналізується. Концентрація повинна бути достатньою, бо, наприклад, осад утворюється тільки з перенасиченого розчину, тобто коли його концентрація більше розчинності.
2. Дотримання відповідного рН середовища.
3. Дотримання температурного режиму.
4. Об'єм аліквоти.
5. Послідовність додавання реактивів.
6. Товщина шару розчину.

7. Метод виконання реакції (перемішування).
8. Ефект реакції.
9. Присутність домішок.
10. Наявність специфічного і селективного реактиву.

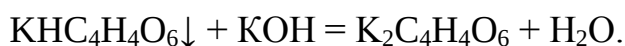
Розглянемо необхідність дотримання цих умов на прикладі реакції іонів K^+ з винною кислотою з утворенням малорозчинного калію гідротартрату:



У міру проходження реакції у розчині накопичуються іони H^+ за рахунок оцтової кислоти, внаслідок чого рівновага реакції зрушується у зворотний напрям. Для запобігання вищесказаного до реагуючої суміші додають декілька крапель натрію ацетату. **Звичайно реакцію проводять при рН 5–7.** У сильноокислому середовищі осад розчиняється з виділенням винної кислоти.



У сильнолужному середовищі відбувається розчинення осаду з утворенням середньої солі:



Концентрації аналізованого розчину і реактиву повинні бути високими.

Реакцію проводять **при пониженій температурі**, тому що розчинність калію гідротартрату збільшується з підвищенням температури розчину.

Калію гідротартрат здатний утворювати пересичені розчини, тому **потирання стінок пробірки скляною паличкою прискорює утворення осаду.**

Виконання реакції. У пробірку поміщають 2–3 краплі розчину солі калію та додають 2 краплі розчину винної кислоти і 2–3 краплі ацетату натрію CH_3COONa . Охолоджують під струменем холодної води та труть скляною паличкою об стінки пробірки. Через деякий час спостерігають утворення білого осаду. Вивчають і записують властивості осаду, що випав:

Умови проведення реакції	Спостереження
Розчинність у холодній воді (при розведенні)	
Розчинність у гарячій воді	
Розчинність у хлороводневій кислоті	
Розчинність у оцтовій кислоті	
Розчинність у розчині лугу (NaOH)	
Розчинність у розчині NH_4OH	

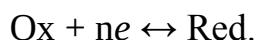
1.4. Окислювально-відновні реакції в аналітичній хімії

Теоретичний матеріал

Багато методів хімічного аналізу засновані на використанні окислювально-відновних реакцій, у яких відбувається взаємодія речовин, що супроводжується передачею електронів. Відновники при цьому окислюються, віддаючи електрони, окиснювачі – відновлюються, приймаючи їх. Число електронів, відданих відновником, дорівнює числу електронів, прийнятих окиснювачем. Відновник при віддачі електронів перетворюється у свою окислену форму; окиснювач при їхньому прийомі – у свою відновлену форму.

Сполуки, у яких даний елемент перебуває у найвищій ступені окислення, можуть проявляти тільки властивості окиснювачів. Якщо в сполуці елемент перебуває в нижчому ступені окислювання, така сполука може бути тільки відновником. Сполуки, що містять елементи в проміжних ступенях окислювання, можуть проявляти як окислювальні, так і відновні властивості, залежно від умов проведення реакції.

У розчині, що містить окислену (Ox) і відновлену (Red) форми деякого компонента, існує рівновага:



Форми Ox і Red складають редокс-пару.

У передачі електронів буде приймати участь занурений у розчин металевий електрод (з інертного металу, наприклад, із платини або з металу, що є відновленою формою). На електроді виникає потенціал, що відображає здатність системи приймати чи віддавати електрони. Цей потенціал, виміряний відносно стандартного електрода порівняння (водневий електрод), називається **електродним потенціалом** або **потенціалом системи** (E). При $E > 0$ в системі переважають окислювальні властивості (рівновага зсунута вправо), при $E < 0$ переважають відновні властивості (рівновага зсунута вліво).

Потенціал системи залежить від складу розчину, температури, природи речовин у відповідності з рівнянням Нернста:

$$E = E^{\circ} - \frac{2,303 R T}{n_e F} \lg \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

де a_{Red} і a_{Ox} – активності відновленої і окисленої форм;

n_e – кількість електронів у напівреакції;

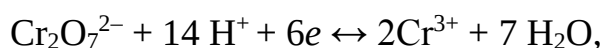
E° – стандартний потенціал; він дорівнює потенціалу системи, в якій активності відновленої і окисленої форм дорівнюють 1.

При 25 °C множник $\frac{2,303 RT}{n_e F}$ дорівнює 0,059 В при $n_e = 1$.

Рівняння Нернста часто застосовують у вигляді:

$$E = E^\circ - \frac{2,303RT}{n_e F} \lg \frac{[Red]}{[Ox]} .$$

Вираз під знаком логарифма має такий же вигляд, як вираз ЗДМ для напівреакції в стандартному вигляді (приєднання електронів). Наприклад, для напівреакції:



рівняння Нернста має вигляд:

$$E = E^\circ - \frac{2,303RT}{6F} \lg \frac{a_{\text{Cr}^{3+}}^2}{a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}^{14}} .$$

При запису рівняння Нернста, як і при запису рівнянь ЗДМ, активності конденсованої фази та розчинника вважаються постійними величинами, тож входять до значення E° .

Стандартний потенціал пов'язаний з константою ЗДМ напівреакції:

$$E^\circ = \frac{2,303RT}{n_e F} \lg K.$$

$$\lg K = \frac{(E_{\text{Ox}}^0 - E_{\text{Вос}}^0) \cdot n}{0,059},$$

де n – кількість електронів (найменше спільне кратне).

Якщо $\lg K > 0$, $K > 1$, то реакція іде в прямому напрямку.

Якщо $\lg K < 0$, $K < 1$, то реакція піде в зворотному напрямку.

Якщо $K > 10^8$, то це свідчить, що реакція проходить практично повністю.

Порівнюючи електродні потенціали для різних пар Ох/Red, можна зробити висновки про можливість протікання окислювально-відновних реакцій. Якщо електрорушійна сила $E_{\text{РС}} = (E_{\text{Ox}}^0 - E_{\text{Red}}^0) > 0$, то реакція іде в прямому напрямку.

При виборі реагентів для окислювально-відновних перетворень досить порівняти значення стандартних потенціалів відповідних напівреакцій.

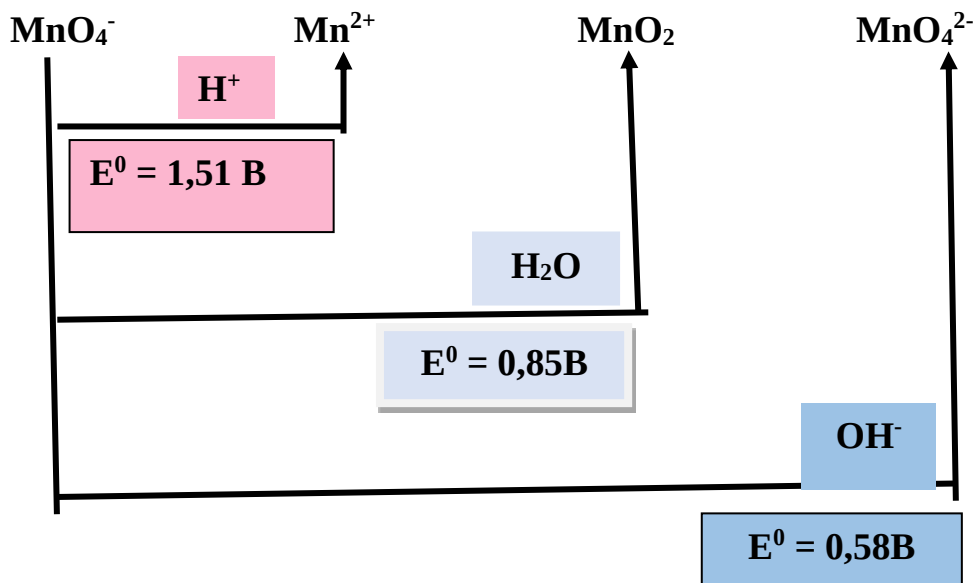
Практичні дослідження

Окислювально-відновні реакції для виявлення і розділення катіонів

Для кожної окислювально-відновної реакції перевірте розстановку коефіцієнтів методом електронно-іонного балансу, визначте окисник та відновник.

Реакції окислення-відновлення використовують найчастіше для визначення катіонів Mn^{2+} , Cr^{3+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , As(III) , As(V) .

Реакції іонів Mn^{2+}



Для визначення Mn^{2+} використовують наступні окисники:

– **вісмутат натрію**. Реакція проводиться в присутності сірчаної кислоти:



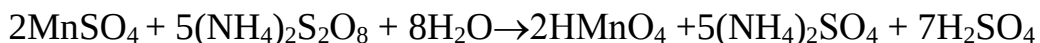
Виконання реакції. До 1–2 крапель розчину солі Mn^{2+} додають 1–2 краплі концентрованої сірчаної кислоти та кілька крупинок вісмутату натрію.

– **діоксид плумбуму**. Реакція проводиться в присутності нітратної кислоти при нагріванні:



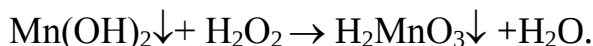
Виконання реакції. У пробірку вносять на кінці шпателью PbO_2 , а потім декілька крапель розведеної нітратної кислоти та нагрівають суміш на киплячій водяній бані. У нагріту суміш додають 1 краплю розчину солі Mn^{2+} і нагрівають 10–15 хвилин, струшуючи час від часу реакційну суміш.

– **персульфат амонію**. Реакція проводиться в кислому середовищі:



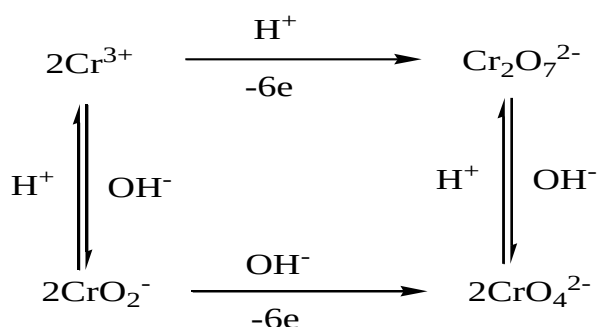
Виконання реакції. Реакція проводиться при нагріванні в присутності каталізатора AgNO_3 , який перешкоджає перетворенню MnSO_4 в бурий осад H_2MnO_3 .

В лужному середовищі Mn^{2+} окислюється з утворенням темно-бурого осаду H_2MnO_3 . В якості окиснювача використовують пероксид водню:

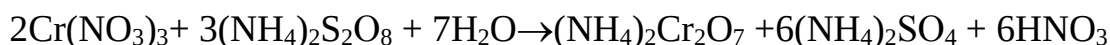
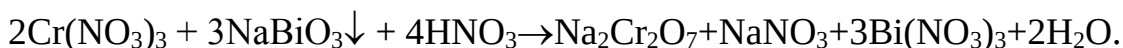


Реакції іонів Cr^{3+}

Для Cr^{3+} характерні окислювально-відновні реакції $\text{Cr}^{3+} \leftrightarrow \text{Cr}^{6+}$. Стан іонів хрому у розчині:



– з **вісмутатом натрію** або з **персульфатом амонію**. При дії NaBiO_3 або $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ у присутності розведеної нітратної кислоти зелені або фіолетові розчини хрому(III) окислюються в сполуки хрому(VI) – дихромати, забарвлені в жовто-гарячий колір ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$):



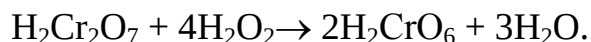
Виконання реакції. У пробірку поміщають 2–3 краплі розчину солі Cr^{3+} , додають 3–5 крапель нітратної кислоти та вісмутат натрію на кінці шпателью.

– з **пероксидом водню**. При дії H_2O_2 у лужному середовищі іони Cr^{3+} окислюються в іони хрому(VI) (CrO_4^{2-}), забарвлені в жовтий колір:



Виконання реакції. У пробірку поміщають 2–3 краплі розчину солі Cr^{3+} , додають 5 крапель H_2O_2 , 3 краплі 2 М KOH і нагрівають суміш до кипіння.

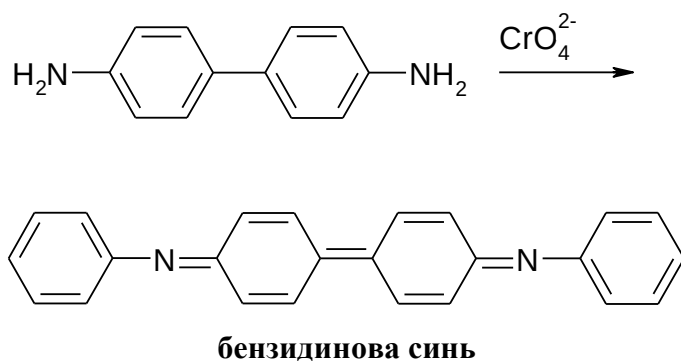
– **Реакція утворення надхромової кислоти.** При дії H_2O_2 на підкислені розчини хромату або дихромату утворюється надхромова кислота H_2CrO_6 , внаслідок чого розчин забарвлюється в синій колір:



У водному розчині надхромова кислота дуже нестійка. Вона розкладається з утворенням Cr^{3+} і синє забарвлення швидко переходить у зелене. При екстракції діетиловим етером або аміловим спиртом забарвлення органічного шару зберігається значно довше.

Виконання реакції. До отриманого в попередньому досліді розчину натрію хромату додають H_2SO_4 до кислої реакції, 0,5 мл амілового спирту і 2-3 краплі розчину H_2O_2 , перемішують.

– **Реакція іонів Cr(VI) з бензидином.** Бензидин окислюється іонами хрому(VI) у присутності оцтової кислоти з утворенням продукту синього кольору.



Виконання реакції. Краплю отриманого при реакції Cr^{3+} з H_2O_2 розчину хромату наносять на смужку фільтрувального паперу і діють на нього краплиною розчину ацетату бензидину. Пляма забарвлюється в синій колір.

Окислювально-відновні реакції визначення катіонів

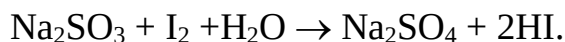
Визначаємий іон	Реагент	Умови	Окисно-відновні реакції катіонів	Електронно-іонний баланс	Спостереження
Mn^{2+}					
Cr^{3+}					

Окислювально-відновні реакції для виявлення і розділення аніонів

Реакції окислення-відновлення використовуються для визначення аніонів SO_3^{2-} , Cl^- , I^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. В якості окиснювачів додають KMnO_4 , йодну або хлорну воду, в якості відновників – SnCl_2 , метали (Zn , Al).

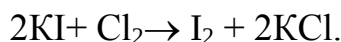
Виявлення аніонів дією окиснювачів

– **Реакція іонів SO_3^{2-} з йодною водою.** Йодна або бромна вода окисляє сульфіти до сульфатів:



Виконання реакції. До 2–3 крапель розчину сульфит-іона додають 2–3 краплі йодної води.

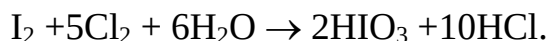
– **Реакція іонів I^- із хлорною водою.** Хлорна вода легко витісняє вільний йод з йодиду:



Якщо реакцію проводять у присутності хлороформу або бензолу, то I_2 , який виділився, забарвить органічний шар у фіолетовий колір. Реакцію проводять у кислому середовищі, тому що в лужному забарвлення йоду не відбувається:



Хлорну воду додають по краплях, тому що її надлишок окислює йод, що утворився, до йодноватої кислоти:



Виконання реакції. До 2 краплин розчину KI додають 2–3 краплі H_2O , 2–3 краплі 1 М розчину H_2SO_4 і декілька краплин хлороформу або бензолу, потім по краплях хлорну воду, щораз добре збовтуючи вміст пробірки.

– **Реакція іонів Cl^- з KMnO_4 .** У кислому середовищі хлориди при дії такого сильного окиснювача як KMnO_4 здатні окислюватись до вільного хлору Cl_2 :



Виділення вільного хлору легко виявити за посинінням йодид-крохмального папірця, до складу якого входять KI і крохмаль ($\text{Cl}_2 + 2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{Cl}^-$).

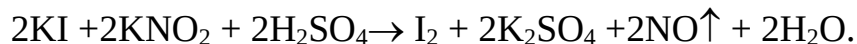
Виконання реакції. До 4–5 крапель розчину Cl^- додають 3–4 краплі 1 М H_2SO_4 , потім 4–5 крапель KMnO_4 .

– **Реакція іонів NO_2^- з KMnO_4 .** У сірчанокиислому середовищі KMnO_4 окислює нітрит-іон, що супроводжується знебарвленням розчину:



Виконання реакції. До 2–3 крапель розчину KNO_2 додають 1–2 краплі 1 М розчину H_2SO_4 і 1 краплю розчину KMnO_4 . Пробірку нагрівають на водяній бані.

– **Реакція іонів NO_2^- з йодидом калію.** У кислому середовищі нітрит-іони окисляють йодид-іони до вільного йоду, що виявляють за посинінням розчину крохмалю:



Виконання реакції. До 1–2 крапель розчину KI додають 1 краплю 1 М H_2SO_4 і 1–2 краплі розчину KNO_2 . Йод, який виділився, екстрагують декількома краплями бензолу або хлороформу.

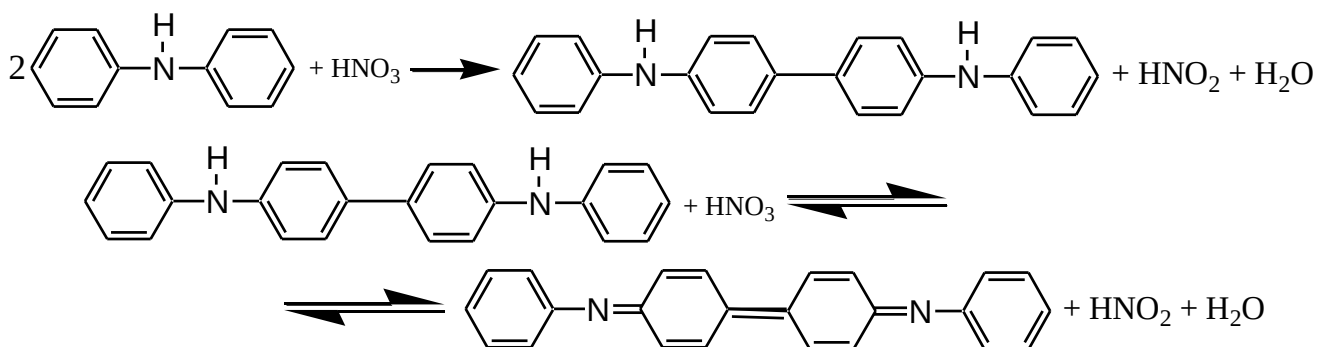
Виявлення аніонів дією відновників

– **Реакція відновлення іонів NO_3^- .** При відновленні нітрат-іонів алюмінієм або цинком утвориться аміак, виділення якого виявляють за зміною кольорів вологого індикаторного паперу:



Виконання реакції. У пробірку з 3–4 краплями розчину нітрату натрію додають декілька крапель 2 М NaOH і 1–2 шматочки металевого Al . Пробірку закривають ватним тампоном для затримки бризок лугу. Поверх тампона поміщають смужку вологого індикаторного паперу і залишають на кілька хвилин. Пробірку можна злегка підігріти.

– **Реакція іонів NO_3^- з дифеніламіном.** Дифеніламін відновлює нітрати, окисляючись при цьому до дифенілбензидину і потім до дихиондіаміну, що має синій колір:



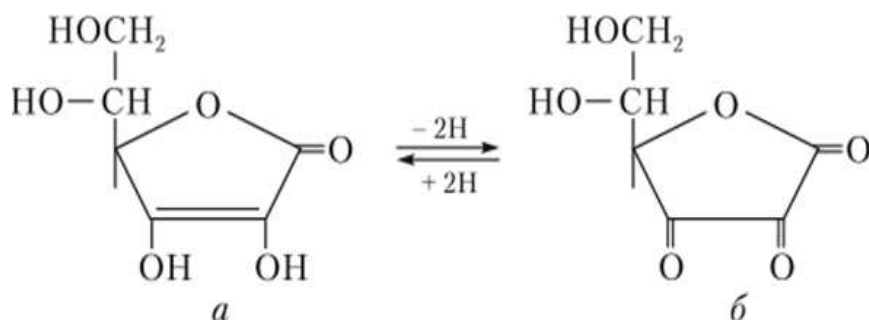
Виконання роботи. На предметне скло поміщають 2–3 краплі розчину дифеніламіну в концентрованому розчині H_2SO_4 . Вносять туди ж на кінчику скляної палички небагато випробуваного розчину нітрату і перемішують.

Окислювально-відновні реакції для виявлення і розділення аніонів

Визначаємий іон	Реагент	Умови	Окисно-відновні реакції аніонів	Електронно-іонний баланс	Спостереження
Виявлення аніонів дією окиснювачів					
Виявлення аніонів дією відновників					

1.5. Біоаналітика: Реакції окислення-відновлення для виявлення вітаміну С

Вітамін С (L-аскорбінова кислота) являє собою γ -лактон 2,3-дегідрогідрогулонової кислоти:



Обидві гідроксильні групи мають кислотний характер, у зв'язку з чим при втраті протона сполука може існувати у формі аскорбат-іона.

Аскорбінова кислота містить два асиметричні атоми вуглецю в 4-му і 5-му положеннях, що дає можливість утворення чотирьох оптичних ізомерів. Вітамінну активність мають ізомери, що відносяться до L-ряду.

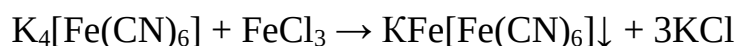
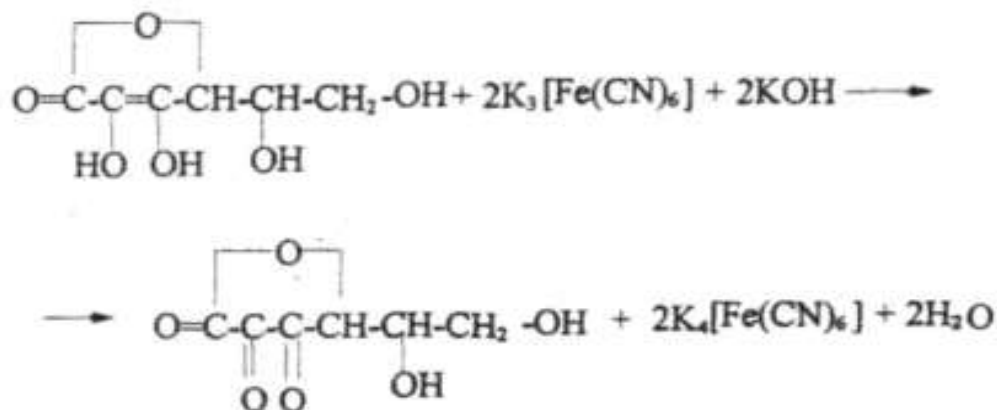
Вітамін С – безбарвна кристалічна речовина з т. пл. 192 °С, добре розчинна у воді та спирті. У безкисневому середовищі стійка. У присутності кисню та лугів вітамін С швидко руйнується. Аскорбінова кислота широко поширена в природі, є у всіх тканинах і органах тварин і рослин. Вітамін С є учасником окисно-відновлювальних систем і забезпечує нормальний перебіг життєво важливих процесів у тканинах. При авітамінозі вітаміну С у людини розвивається цинга, що супроводжується крововиливами, руйнуванням зубів. В основі цих явищ лежать порушення у синтезі колагену. Аскорбінова кислота грає роль кофактора

у реакції гідроксилування проліну, в результаті якої утворюється гідроксипролін – основний компонент колагену.

Визначення аскорбінової кислоти

А. Реакція з гексаціано-III-ферратом калію

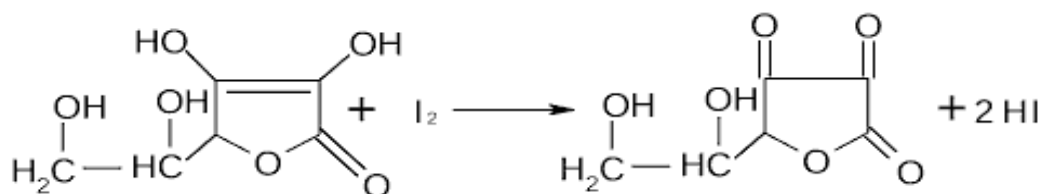
Аскорбінова кислота легко вступає в окисно-відновлювальні реакції з гексаціано-III-ферратом калію, який відновлюється до гексаціано-II-феррата калію, що утворює з хлорним залізом погано розчинну у воді сіль тривалентного заліза – берлінську блакить темно синього кольору:



Хід роботи: До 1 мл 0,1 % розчину аскорбінової кислоти додають 1 мл 1 % розчину гексаціано-III-феррату калію і 0,5 мл 1 % розчину хлориду заліза(III). Спостерігають утворення осаду синьо-зеленого забарвлення.

Б. Реакція з йодом

Розчин йоду в йодиді калію при додаванні до нього розчину вітаміну С знебарвлюється за рахунок відновлення аскорбінової кислоти йодом:



Хід роботи: У дві пробірки наливають по 10 крапель дистильованої води і по 1–2 краплі 0,01 % розчину йоду в 0,2 % розчині йодиду калію. В одну пробірку додають 10 крапель аскорбінової кислоти, в іншу – стільки ж води. У пробірці з аскорбіновою кислотою розчин йоду знебарвлюється.

Висновок: Аскорбінову кислоту можна визначити за допомогою реакцій, використовуючи окисники

Перелік питань до лабораторного заняття 1

1. Предмет аналітичної хімії. Основні аналітичні проблеми. Сучасний стан і тенденції розвитку аналітичної хімії.
2. Аналітичні реакції і вимоги до них. Аналітичний сигнал.
3. Основні типи реакцій і процесів в аналітичній хімії: кислотно-основні, комплексоутворення, окислювання-відновлення, осадження-розчинення.
4. Умови проведення аналітичних реакцій.
5. Активна концентрація. Іонна сила розчину.
6. Стан електролітів і неелектролітів у розчинах. Іонний стан елементів у розчинах в залежності від ступеня окислення та рН.
7. Кисотно-основна рівновага. Протолітична теорія кислот і основ. Кислотні та основні властивості розчинників.
8. Обчислення рН водних розчинів сильних та слабких електролітів.
9. Буферні розчини. Навести приклади.
10. Окислювально-відновні реакції в аналітичній хімії. Визначення повноти і напрямку їх перебігу.
11. Фактори, які впливають на напрямок окислювально-відновних реакцій. Константа рівноваги окислювально-відновної реакції.
12. Приклади використання окислювально-відновних реакцій для виявлення і розділення аніонів та катіонів.

РЕАКЦІЇ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ

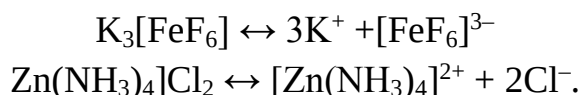
Теоретичний матеріал

Складні іони, утворені різними іонами або іонами і молекулами, які мають властивості, відмінні від властивостей складових частин, називаються **комплексними**. Комплексними називають сполуки, що утворюють у твердому стані кристалічну решітку, вузли якої містять комплексні іони (останні існують і в розчині).

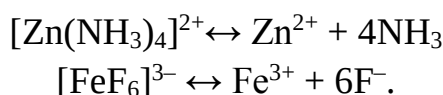
Атом (іон) металу, який приєднує до себе протилежно заряджені іони або нейтральні молекули, утворюючи комплексний іон, називається **атомом-комплексоутворювачем** або **центральним атомом**. А іони або молекули, які безпосередньо з ним зв'язані, називаються адендами або **лігандами**.

Координаційним числом називають кількість хімічних зв'язків, які витрачає комплексоутворювач на приєднання лігандів. Так як ліганд може утворювати з центральним іоном декілька зв'язків, то не завжди можна визначати координаційне число як кількість лігандів, координованих навколо центрального іона. Центральний атом комплексу та ліганди утворюють внутрішню сферу. А протиіони комплексу (якщо вони є) – зовнішню сферу. Заряд комплексу дорівнює алгебраїчній сумі зарядів простих іонів, що його складають.

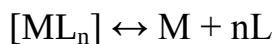
У водних розчинах комплексні сполуки дисоціюють на прості й комплексні іони практично повністю:



Подальша дисоціація комплексного іона відбувається незначною мірою:

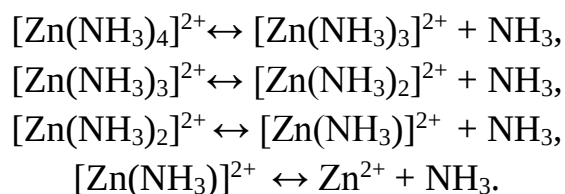


Їх дисоціація підлягає закону діючих мас і кількісно оцінюється **константою нестійкості ($K_{\text{нест.}}$)** або її **оберненою величиною – константою стійкості ($\beta = 1/K_{\text{нест.}}$)**. В аналітичній хімії часто використовують константу рівноваги реакції дисоціації або розпаду комплексних іонів – **константу нестійкості комплексу $K_{\text{нест.}}$** .



$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{M}] \cdot [\text{L}]^n}{[\text{ML}_n]}$$

$K_{\text{нест.}}$ залежить від природи комплексу та температури. Дисоціація комплексних іонів відбувається ступінчате:



Кожному рівнянню дисоціації відповідає своя константа нестійкості (ступінчата константа нестійкості).

Велике значення в хімічному аналізі мають комплексні сполуки з органічними лігандами. Органічні реактиви, взаємодіючи з неорганічними іонами, утворюють комплекси за рахунок електровалентних (водень органічного реактиву заміщується на метал) і координаційних зв'язків. Отже, органічна сполука може бути аналітичним реактивом тоді, коли до її складу входять солетворні групи, у яких водень може заміщуватися на метал ($-\text{OH}$; $-\text{COOH}$; $\equiv\text{C}-\text{SH}$), і комплексоутворні групи, у яких виникають координаційні зв'язки з металом ($=\text{N}-\text{OH}$; $-\text{NH}_2$; $=\text{C}=\text{S}$).

У цих випадках молекули реактиву приєднуються до центрального іона металу не одним, а кількома зв'язками, створюючи конфігурацію, подібну до клішні рака, тому такі комплекси називають **хелатними**.

Внутрішньоконлексними називають сполуки, в яких іон металу зв'язаний головним і додатковим зв'язками з однією і тією ж самою молекулою ліганду. У цих комплексах метал з реактивом утворює один або кілька циклів. Утворення циклів збільшує стійкість комплексів (хелатний ефект).

Властивості комплексних сполук (стійкість, інтенсивне забарвлення, мала розчинність, летючість та ін.) широко використовують для одержання інформації про якісний й кількісний склад проби, що лежить в основі багатьох хімічних і фізичних методів аналізу. Деякі комплексні сполуки металів з органічними аміносполуками є біологічними каталізаторами-ферментами. Це гемоглобін крові, хлорофіл, вітамін B_{12} .

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

Реакції комплексоутворення з органічними та неорганічними лігандами в аналітичній хімії

Мета: знати принципи використання реакцій комплексоутворення для виявлення і розділення катіонів та аніонів.

План заняття

1. Організаційні питання.
2. Опитування за темою попереднього лабораторного заняття.
3. Контрольна робота № 1. Розрахунок іонної сили розчинів та активної концентрації іонів. Розрахунок рН розчинів кислот, основ, солей та буферних систем.
4. Реакції комплексоутворення з неорганічними лігандами.
5. Реакції комплексоутворення з органічними лігандами.
6. Розрахунки констант рівноваги для реакцій окислення-відновлення, осадження та комплексоутворення.

Практичні дослідження

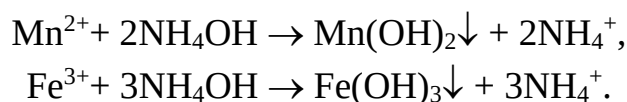
2.1. Реакції комплексоутворення за участю неорганічних лігандів

Найбільше аналітичне значення мають наступне використання комплексоутворення з неорганічними лігандами:

Реакції утворення гідроксо- та амінокомплексів для розділення та визначення катіонів

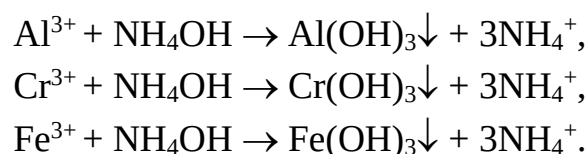
Амінокомплекси утворюють в основному іони d-елементів. Іони в ступені окислення +1 (Ag^+ , Cu^+) утворюють діамінові комплекси; в ступені окислення +2 і +3 – тетраамінові комплекси (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+}) і гексаамінові (Cr^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+}). Утворення амінокомплексів з іонами d-елементів відбувається за рахунок неподіленої електронної пари атому нітрогену ліганду. Стійкість амінокомплексів зростає зі збільшенням заряду комплексоутворювача і зменшенням його радіуса. Утворення катіонами деяких металів амінокомплексів використовується для їх розділення. Так, стосовно дії аміаку катіони металів можна розділити на наступні групи:

– катіони Mn^{2+} , Fe^{3+} осаджуються у вигляді гідроксидів, та не розчиняються в надлишку NH_4OH та NaOH :



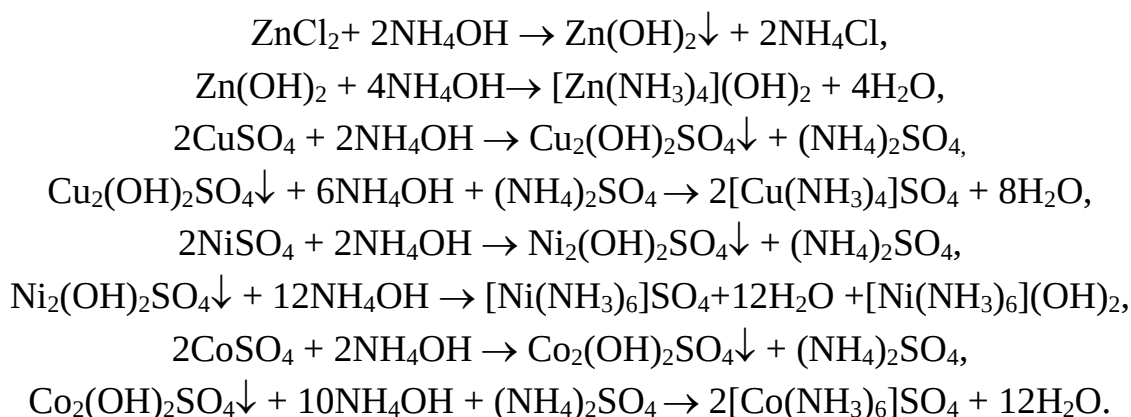
Виконання реакцій. До 2–3 крапель розчину солі відповідного металу додають 2–3 краплі розчину NH_4OH . Спостерігають утворення осаду та вивчають відношення осаду до дії HCl , NaOH і надлишку NH_4OH ;

– катіони Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} осаджуються розчином аміаку у вигляді гідроксидів та не розчиняються в надлишку реактиву, але розчині в надлишку NaOH :



Виконання реакцій. До 2–3 крапель розчину солі відповідного металу додають 2–3 краплі розчину NH_4OH . Спостерігають утворення осаду і вивчають відношення осаду до дії HCl , NaOH і надлишку NH_4OH .

– катіони Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} осаджуються у вигляді основних солей, катіон Zn^{2+} – у вигляді гідроксиду, які розчиняються в надлишку NH_4OH з утворенням комплексних іонів – аміакатів:



Виконання реакцій. До 2–3 крапель розчину солі відповідного металу додають по краплях розчин NH_4OH . Спостерігають утворення осаду і наступне його розчинення;

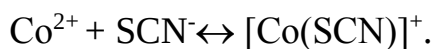
**Реакції утворення амінокомплексів
для розділення та визначення катіонів**

Катіон	Дія NH ₄ OH	Дія надлишку NH ₄ OH	Висновок
Na ⁺			
NH ₄ ⁺			
Ba ²⁺			
Al ³⁺			
Cr ³⁺			
Pb ²⁺			
Mg ²⁺			
Mn ²⁺			
Fe ³⁺			
Fe ²⁺			
Zn ²⁺			
Cu ²⁺			
Ni ²⁺			
Co ²⁺			

Реакції комплексоутворення використовують для виявлення іонів, якщо супроводжуються аналітичним ефектом.

– **Наприклад, утворення комплексів Fe³⁺ та Co²⁺ з тіоціанатом амонію або калію.** Реакція іонів Fe³⁺ з тіоціанатом амонію або калію.

З іонами Co²⁺ NH₄SCN у слабкокислому середовищі утворюють комплексні тіоціанати кобальту, що забарвлюють водний розчин у рожевий колір:



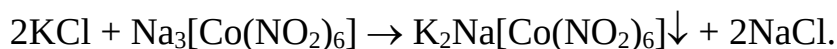
Склад комплексу, що утворюється, може коливатися від [Co(SCN)]⁺ до [Co(SCN)₄]²⁻.

Для збільшення чутливості реакції до отриманого розчину додають 0,5 мл органічного розчинника (діетилового етеру або амілового спирту). При збовтуванні з органічним розчинником роданідний комплекс розчиняється в ньому і спливає над водою, забарвлюючи верхній шар в інтенсивно синій колір.

Виконання реакції. До 2–3 крапель розчину Co(II) додають рівний об'єм концентрованого розчину NH₄SCN та 0,5 мл органічного розчинника (діетилового етеру або амілового спирту).

2.2. Комплексні сполуки як аналітичні реагенти

– **Реакція іонів K^+ з гексанітритокобальтатом (III) натрію.** $Na_3[Co(NO_2)_6]$ з розчинами солей K^+ при рН 4-5 утворює жовтий осад:



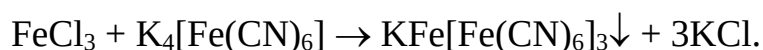
Іон амонію дає аналогічний жовтий осад $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6] \downarrow$ та заважає визначенню K^+ .

Виконання реакції. До краплі розчину солі калію із рН 4–5 додають 1–2 краплі розчину реагенту і, якщо осад не випадає, нагрівають.

– **Реакція іонів NH_4^+ з реактивом Неслера.** Реактив Неслера ($K_2[HgI_4]$ + KOH) утворює із розчинами солей амонію характерний червоно-бурий осад:

Виконання реакції. До краплі розведеного розчину солі амонію додають 2 краплі реактиву Неслера.

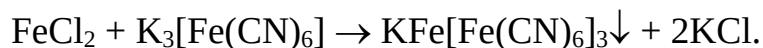
– **Реакція іонів Fe^{3+} з гексаціанофerratом(II) калію.** $K_4[Fe(CN)_6]$ утворює із $Fe(III)$ темно-синій осад “берлінської лазурі”:



Луги розкладають “берлінську лазур” з виділенням $Fe(OH)_3$.

Виконання реакції. До 1–2 крапель розчину солі Fe^{3+} додають рівний об’єм розчину $K_4[Fe(CN)_6]$.

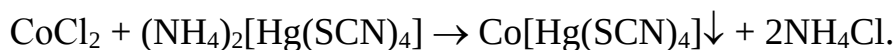
– **Реакція іонів Fe^{2+} з гексаціанофerratом(III) калію.** $K_3[Fe(CN)_6]$ утворює із $Fe(II)$ синій осад “турнбулевої сині”:



Виконання реакції. До 1–2 крапель розчину солі Fe^{2+} додають рівний об’єм розчину $K_3[Fe(CN)_6]$.

– **Реакція іонів Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} з амонію тетратіоціанатомеркуріатом.** Вказані іони утворюють з $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ осад комплексних солей різного кольору: Co^{2+} – синього, Zn^{2+} – білого, Cu^{2+} – зеленуватого.

$(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ утворює із розчинами солей кобальту осад синього кольору:



Виконання реакції. Поміщають у пробірку 2–3 краплі дуже розведеного (0,02 %-ного) розчину солі Co^{2+} і додають рівний об’єм $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$. Стінки пробірки потирають скляною паличкою. Аналогічно проводять реакцію з іонами Cu^{2+} .

Реакції комплексоутворення для виявлення іонів

Визначаємий іон	Ревгент	Умови	Реакція	Спостереження
Реакції комплексоутворення використовують для виявлення іонів, якщо супроводжуються аналітичним ефектом				
Fe^{3+}	NH_4SCN			
Co^{2+}	NH_4SCN			
В аналізі комплексні сполуки використовуються в якості аналітичних реагентів				
K^+	$Na_3[Co(NO_2)_6]$			
NH_4^+	Реактив Неслера ($K_2[HgI_4] + KOH$)			
Fe^{3+}	$K_4[Fe(CN)_6]$			
Fe^{2+}	$K_3[Fe(CN)_6]$			
Co^{2+}	$(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$			
Zn^{2+}	$(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$			
Cu^{2+}	$(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$			

2.3. Реакції комплексоутворення з органічними лігандами

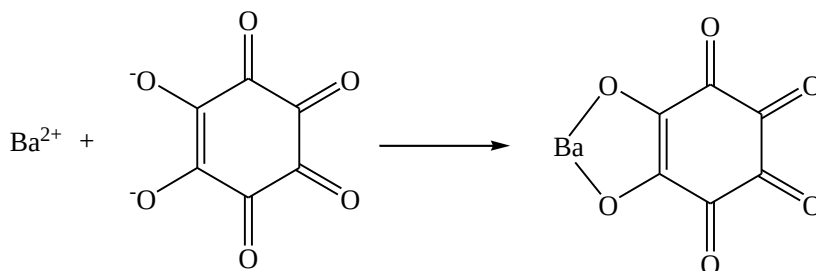
Органічні реагенти – це органічні сполуки, які в результаті хімічної взаємодії з іонами чи сполуками дозволяють їх виявити або кількісно визначити внаслідок утворення продуктів з різними аналітичними властивостями. Продуктами реакцій можуть бути комплексні сполуки або нові органічні речовини, що утворюються в результаті окислювально-відновної реакції чи синтезу, або ж інші форми самого реагенту.

Механізм взаємодії неорганічних іонів з органічними лігандами залежить від положення відповідних елементів у періодичній системі, від електронних структур іонів і будови молекул органічних речовин. Органічні реактиви, як правило, характеризуються високою чутливістю та дозволяють виявити порівняно малі кількості іонів. Крім того, органічні реагенти часто дають можливість виявляти окремі іони при сумісній присутності, без їхнього попереднього розподілу. Органічні реагенти численні й різноманітні.

Дія органічних реагентів	Спостереження
– Реакція іонів Co^{2+} з α-нітрозо-β-нафтолом. У кислому середовищі відбувається окиснення Co^{2+} до Co^{3+}, який утворює з α-нітрозо-β-нафтолом внутрішньокмплексну сполуку червоного кольору, нерозчинну в хлороводневій кислоті: Окиснення Co^{2+} до Co^{3+} відбувається частково киснем повітря, частково – за рахунок нітрозогрупи реактиву. Кобальт(III), що утворюється, заміщує протони у гідроксильних (фенольних) групах трьох молекул ліганду. Осад об'ємистий, забарвлений в інтенсивно червоний колір (іноді – червоно-бурий). Реакції заважає присутність іона тривалентного заліза, що утворює із реактивом бурувато-чорний осад. <i>Виконання реакції.</i> Поміщають у пробірку 2–3 краплі розчину солі кобальту, 1–2 краплі оцтової кислоти, 3 краплі розчину α-нітрозо-β-нафтолу і вміст пробірки нагрівають.	
– Реакція іонів Ni^{2+} з диметилгліоксимом. Диметилгліоксим (реактив Чугаєва, 1905 р.) утворює із Ni^{2+} в аміачному середовищі характерний червоний осад хелату: Повне осадження відбувається при рН 5–10. Реакції заважає іон Fe^{2+}, що утворює з диметилгліоксимом комплекс, забарвлений у червоний колір.	

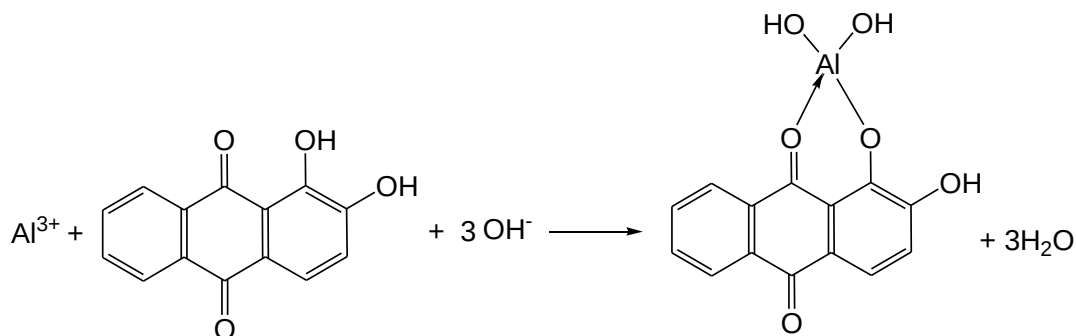
<i>Виконання реакції.</i> На фільтрувальному папері на краплю розчину солі Ni^{2+} діють краплею розчину диметилглюксиму та краплею розведеного розчину NH_4OH.	
– Реакція іонів Zn^{2+} з дитизоном. Дитизон (дифенілтіокарбазон) з катіонами Zn^{2+} утворює хелат, що забарвлює в лужному середовищі ($\text{pH} = 10$) шар органічного розчинника (хлороформу) у малиново-червоний колір: Аналогічну реакцію дає Pb^{2+}. <i>Виконання реакції.</i> На фільтрувальний папір наносять краплю розчину солі цинку і краплину лугу. Отриману вологу пляму обводять по периферії капіляром з розчином дитизону в хлороформі.	
– Реакція іонів Mg^{2+} і Al^{3+} з 8-оксихиноліном. 8-оксихинолін з іонами алюмінію і магнію утворює комплексні малорозчинні сполуки (хелати) жовто-зеленого кольору. Оксихинолят магнію утворюється при pH 8–10 (аміачний буфер), оксихинолят алюмінію – при pH 5 (ацетатний буфер): <i>Виконання реакції.</i> До краплі розчину солі відповідного металу додають по краплі розчинів NH_4Cl і NH_4OH у випадку Mg^{2+} або CH_3COONa і CH_3COOH у випадку Al^{3+}, а потім краплю розчину 8-оксихиноліну.	
– Реакція іонів Ba^{2+} з родизонатом натрію. Родизонат натрію – реактив на іони лужноземельних металів. З іоном барію утворює червоно-бурий осад родизонату барію, забарвлення якого не зникає при	

додаванні 0,5 М НСІ (стає яскраво-червоним), але зникає при додаванні H_2SO_4 внаслідок руйнування солі і утворення BaSO_4 .



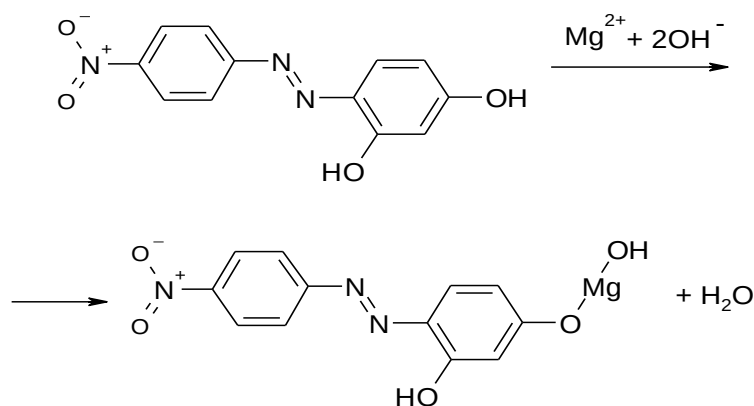
Виконання реакції. На фільтрувальний папір наносять краплю розчину солі барію та краплю розчину родизонату натрію. Вивчають відношення забарвлення до дії хлороводневої та сірчаної кислоти.

– **Реакція іонів Al^{3+} з алізарином.** Алізарин (1,2-дигідрокси-9,10-антрохинон) утворює з алюмінієм в лужному середовищі малорозчинний хелат червоного кольору, що називають “алюмінієвим лаком”.



Виконання реакції. До 1–2 крапель розчину солі алюмінію додають 2–3 краплі розчину алізарину та розчин аміаку до лужної реакції.

– **Реакція іонів Mg^{2+} з магнезоном.** Магнезон (*n*-нітробензолазорезорцин) здатний у лужному середовищі адсорбуватися на осаді $\text{Mg}(\text{OH})_2$, міняючи при цьому червоно-фіолетове забарвлення на синє забарвлення осаду:



Залежно від кількості іонів магнію утворюється або синій осад, або розчин стає із червоно-фіолетового (колір *p*-нітробензолазорезорцину) синім. Якщо розчин став жовтим, значить, він має занадто кислу реакцію і рН потрібно підвищити. Якщо присутні іони амонію у великій кількості, їх треба видалити. Проведенню реакції заважають Fe^{2+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , гідроксиди яких також забарвлюються магнезоном.

Виконання реакції. До 2–3 крапель розчину солі магнію додають 2–3 краплі розчину NaOH або KOH, потім додають 1–2 краплі розчину магнезону. У присутності іонів магнію розчин забарвлюється в синій колір або утворюється такого ж кольору осад.

Перелік питань до лабораторного заняття 2

1. Реакції комплексоутворення в аналітичній хімії.
2. Класифікація комплексних сполук. Константа стійкості.
3. Теоретичні основи взаємодії органічних реагентів з неорганічними іонами.
4. Розрахунки констант рівноваги для реакцій комплексоутворення.

МЕТОДИ РОЗДІЛЕННЯ ТА КОНЦЕНТРУВАННЯ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ. КИСЛОТНО-ОСНОВНА КЛАСИФІКАЦІЯ КАТІОНІВ ТА АНІОНІВ

Теоретичний матеріал

Більшість об'єктів аналізу являють собою складні суміші, що викликає ускладнення при виявленні окремих речовин. Під час аналізу речовини користуються реакціями, характерними для того чи іншого іонів у присутності сторонніх іонів. У тих випадках, коли для якогось іона немає відповідних характерних реакцій, застосовують попереднє розділення іонів. Для запобігання впливу на результат аналізу побічних речовин використовують два прийоми:

1. Введення в систему речовин, які зв'язують компоненти, що заважають визначенню (маскування).

2. Фізичне відділення компоненту, що заважає, шляхом переведення його в іншу фазу. В основі цього прийому лежить розподіл компонентів суміші між двома фазами, які потім відділяють одну від одної. Кількісно розподіл компонентів описується коефіцієнтом розподілу D :

$$D_A = \frac{C_{A(I)}}{C_{A(II)}}, \text{ де } C_A - \text{концентрація речовини } A \text{ в фазах (I) та (II)}$$

Повнота розділення речовин A і B характеризується коефіцієнтом розділення:

$$\alpha = \frac{D_A}{D_B}$$

Для успішного кількісного розділення двох компонентів необхідно, щоб їх коефіцієнти розділення відрізнялись у 10^5 разів, але при цьому $D_A \cdot D_B \approx 1$.

Найбільш розповсюдженими і ефективними методами концентрування і розділення речовин є осадження, сорбція, екстракція та хроматографія.

Екстракцією називається процес розподілу речовини між двома рідинами, що не змішуються; часто це переведення речовини з водної фази в органічну. Для екстракції необхідно виконання умов:

1. Речовина, що екстрагується, повинна бути гідрофобною.
2. Частки, що екстрагуються, повинні бути нейтральними.
3. Речовина, що екстрагується, повинна добре розчинятися в органічному розчиннику.
4. Об'єм молекул, що екстрагуються, повинен бути великим.

Хроматографія заснована на розподілі речовин між двома фазами, одна з яких стаціонарна, а друга переміщується відносно першої (рухлива). Розділення речовин зв'язано з сорбційними процесами в динамічних умовах.

Осадження, сорбція – це розподіл речовин між твердою та рідкою (газоподібною) фазами.

В якісному аналізі для розділення аніонів і катіонів найчастіше використовують реакції осадження з використанням групових реагентів. Груповим реагентом називають реактив, який з певною групою елементів дає подібні аналітичні реакції. При цьому елементи поділяються на окремі аналітичні групи, які можна відділити в ході аналізу. Найбільш відомі кислотно-лужна класифікація катіонів і класифікація аніонів, в основу якої покладена різна розчинність солей барію та срібла. Групові реактиви використовуються як для відокремлення груп іонів, так і для перевірки їх присутності в розчині для того, щоб зробити висновок: чи варто далі проводити реакції для виявлення кожного з іонів даної групи.

Розподіл катіонів за кислотно-лужною класифікацією

Група	Катіони	Груповий реагент	Сполуки, що утворюються	Групова характеристика
1	Li^+ , K^+ , Na^+ , NH_4^+	Немає		Хлориди, Сульфати та гідроксиди розчиняються у воді
2	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	2 н розчин HCl	Осад AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2	Хлориди, нерозчинні у воді та розведених кислотах
3	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	2 н розчин H_2SO_4	Осад CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4	Сульфати, нерозчинні у воді та кислотах
4	Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn(IV) , As(III) , As(V)	Надлишок 4 н розчину NaOH	Розчин ZnO_2^{2-} , AlO_2^- , CrO_2^- , SnO_2^{2-} , SnO_3^{2-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-}	Гідроксиди, розчинні в надлишку NaOH
5	Mg^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sb(III) , Sb(V)	Надлишок 25 % розчину NH_4OH	Осад Mg(OH)_2 , Mn(OH)_2 , Bi(OH)_3 , Fe(OH)_3 , Fe(OH)_2	Гідроксиди, нерозчинні в надлишку NaOH та NH_4OH
6	Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	Надлишок 25 % розчину NH_4OH	Розчин $[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Hg(NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd(NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Co(NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni(NH}_3)_6]^{2+}$	Гідроксиди, розчинні в надлишку NH_4OH з утворенням аміакатів

Класифікація аніонів

Група	Аніони	Груповий реагент	Характеристика
1	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, BO_2^- , CrO_4^{2-}	BaCl_2 у нейтральному або слабколужному розчині	Солі барію, нерозчинні у воді
2	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}	AgNO_3 у присутності HNO_3	Солі срібла нерозчинені у воді і розведений азотній кислоті
3	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-	Немає	Солі барію та срібла, розчинні у воді

РЕАКЦІЇ ОСАДЖЕННЯ В АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

Теоретичний матеріал

В аналітичній хімії часто використовують реакції, в результаті яких утворюються нерозчинні речовини. Нерозчинними можна вважати ті речовини, розчинність яких менша від $1 \cdot 10^{-3}$ г/л. Для реакції в загальному вигляді



термодинамічний вираз закону діючих мас (ЗДМ) має вигляд:

$$K_s^T = a_{\text{M}}^m \cdot a_{\text{A}}^n$$

Отже, добуток концентрацій (активностей) іонів у насиченому розчині малорозчинного електроліту при сталих температурі і тиску є величина стала. Останню називають добутком розчинності і позначають ДР.

$$\text{ДР} = [\text{M}^{n+}]^m \cdot [\text{A}^{m-}]^n$$

Правило добутку розчинності осадів може застосовуватися тільки в певних межах, а саме тоді, коли концентрація насиченого розчину електроліту не перевищує 10^{-4} моль/л. В інших випадках треба користуватися величиною K_s^T , яка пов'язана з ДР співвідношенням:

$$\text{ДР} = [\text{M}^{n+}]^m \cdot [\text{A}^{m-}]^n = \frac{a_{\text{M}}^m \cdot a_{\text{A}}^n}{f_{\text{M}}^m \cdot f_{\text{A}}^n} = \frac{K_s^T}{f_{\text{M}}^m \cdot f_{\text{A}}^n},$$

де f – коефіцієнт активності катіона і аніона.

З рівняння ДР видно:

1. Зі збільшенням концентрації одного з іонів у розчині зменшується концентрація другого іона. Отже при додаванні до розчину реактиву, в якому міститься однойменний з осадом іон, розчинність осаду зменшується.

2. Якщо добуток концентрацій іонів в розчині не рівняється ДР, то осад повинен або розчинитися ($ДР > [Mn+]m \cdot [Am-]n$), або утворитися ($ДР < [Mn+]m \cdot [Am-]n$). Тому для розчинення осаду треба зменшити концентрацію одного з іонів осаду, наприклад, за допомогою побічних реакцій.

Розчинність речовини – це кількість її в даному об'ємі розчину. Розчинність (в моль/л) зв'язана з ДР співвідношенням:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{ДР}{m^m \cdot n^n}}.$$

В реальних умовах на рівновагу гетерогенної системи впливають електростатичні та хімічні взаємодії. В присутності сторонніх іонів, які створюють навколо осаду іонну атмосферу, але не вступають з ними в хімічні реакції, а також при достатньо великих концентраціях однойменних іонів, розчинність осаду збільшується ($\mu \neq 0$). Збільшення розчинності осаду в присутності сторонніх іонів називається сольовим ефектом.

До збільшення розчинності осаду приводить також протікання побічних реакцій з іонами, з яких складається осад.

В системі, що містить два осаді зі спільним аніоном, рівноважні концентрації катіонів знаходяться у відношенні, яке визначається добутками розчинності цих осадів. Наприклад, у розчині над осадами $BaSO_4$, $\lg K_s = -9,96$, та $SrSO_4$, $\lg K_s = -6,50$, рівноважний склад має задовольняти двом рівнянням ЗДМ:

$$\begin{aligned} [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] &= 10^{-9,96} \\ [Sr^{2+}][SO_4^{2-}] &= 10^{-6,5}. \end{aligned}$$

Виключення спільного множника – рівноважної концентрації сульфату – приводить до відношення:

$$\frac{[Ba^{2+}]}{[Sr^{2+}]} = \frac{10^{-9,96}}{10^{-6,5}} = 10^{-3,46}$$

За цим співвідношенням можна визначити, який осад випаде першим при додаванні осаджувача до розчину, що містить обидва катіони. Для цього досить обчислити відношення початкових концентрацій обох катіонів.

Якщо $\frac{C(\text{Ba}^{2+})}{C(\text{Sr}^{2+})} > 10^{-3,46}$, то в процесі утворення першого осаду значення

дробу повинно зменшуватись, тож першим випадє осад сульфату барію.

Якщо $\frac{C(\text{Ba}^{2+})}{C(\text{Sr}^{2+})} < 10^{-3,46}$, то в процесі утворення першого осаду значення

дробу повинно збільшуватись. Для цього повинен зменшитися знаменник дробу, тож першим випадє осад сульфату стронцію. В цьому випадку осад сульфату барію почне випадати лише тоді, коли концентрація Sr^{2+} зменшиться до значення $[\text{Sr}^{2+}] = 10^{-3,46} \cdot c(\text{Ba}^{2+})$.

Аналогічно визначається черговість осадження осадів, що мають спільний катіон.

Обираючи умови осадження, слід мати на увазі, що на положення рівноваги розчинення, а, значить, і розчинність осаду, впливають температура, іонна сила розчину, надлишок осаджувача та конкуруючі реакції іонів осаду, зокрема, утворення гідроксокомплексів катіона M^{n+} і протонування аніона A^{m-} .

Реакції осадження використовуються для розділення та визначення катіонів та аніонів, а також в кількісному аналізі (гравіметрія, осаджувальна титриметрія і т. д.)

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

Виявлення та розділення іонів з використанням реакцій осадження

Мета: вміти обирати осаджувачі та умови для розділення та визначення в залежності від потреб аналізу; знати принципи використання реакцій осадження для виявлення і розділення катіонів та аніонів.

План заняття

1. Організаційні питання.
2. Опитування за темою попереднього лабораторного заняття.
3. Методи розділення та концентрування в аналітичній хімії. Кислотно-основна класифікація катіонів та аніонів. Групові реагенти.
4. Складання схем розділення та визначення катіонів та аніонів.
5. Реакції осадження в аналітичній хімії.
6. Розрахунки констант рівноваги для реакцій окислення-відновлення, осадження та комплексоутворення.

Практичні дослідження

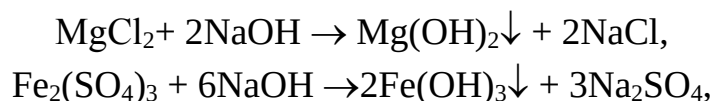
3.1. Використання реакцій осадження для виявлення і розділення іонів

Осадження і розчинення гідроксидів. Велика група катіонів осаджується у вигляді гідроксидів, що використовується для розділення цих катіонів.

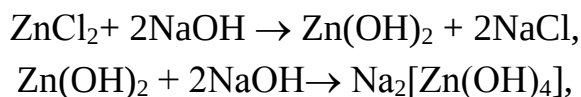
На підставі властивостей утворених гідроксидів виділяють наступні аналітичні групи:

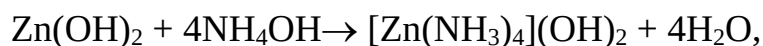
1. Катіони металів, які не осаджуються при дії лугів – Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} .

2. Катіони металів, що осаджують у вигляді гідроксидів: – нерозчинних у надлишку NaOH і NH_4OH – Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} .

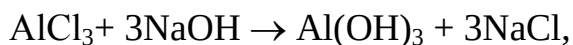


– розчинних у надлишку NaOH і NH_4OH – Zn^{2+} .

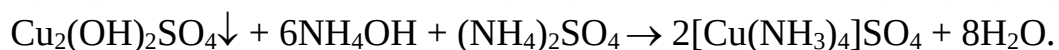
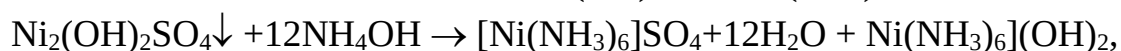
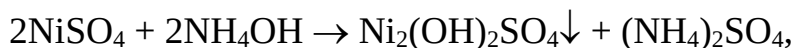




– розчинних у надлишку NaOH і нерозчинних у надлишку NH₄OH – Al³⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺, As³⁺, As⁵⁺, Cr³⁺, Pb²⁺.



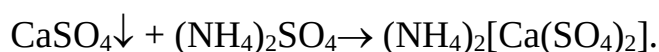
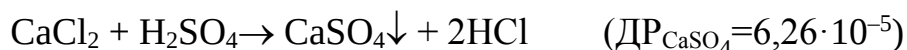
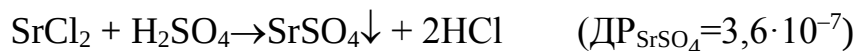
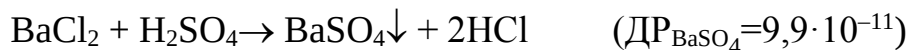
– розчинних у надлишку NH₄OH і нерозчинних у надлишку NaOH – Cu²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Hg²⁺.



Виконання реакцій. До 2–3 крапель розчину солі відповідного металу додають 2–3 краплі 2 М розчину NaOH. Спостерігають утворення осаду та вивчають відношення осаду до дії надлишку NH₄OH і надлишку NaOH.

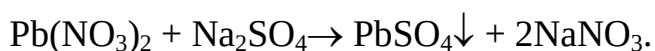
Катіон	Дія NaOH (колір осаду, якщо утворюється)	Дія надлишку NaOH	Дія надлишку NH ₄ OH	Висновок
Na ⁺				
NH ₄ ⁺				
Ba ²⁺				
Zn ²⁺				
Al ³⁺				
Cr ³⁺				
Pb ²⁺				
Mg ²⁺				
Mn ²⁺				
Fe ³⁺				
Fe ²⁺				
Cu ²⁺				
Ni ²⁺				
Co ²⁺				

Осадження і розчинення сульфатів. Катіони s²-елементів Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺ осаджуються сірчаною кислотою у вигляді сульфатів, нерозчинних у кислотах і лугах. Найменш розчинний барію сульфат; кальцію сульфат значно розчиняється у воді, тому його осаджують із спиртово-водних сумішей; кальцію сульфат розчиняється в концентрованому розчині (NH₄)₂SO₄ з-утворенням комплексного аніону [Ca(SO₄)₂]²⁻.

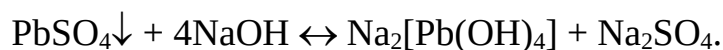


Виконання реакції. Змішують у пробірці 2–3 краплі розчину солі металу з 3–4 краплями розведеної сірчаної кислоти. Вивчають відношення осаду до дії CH₃COOH, HCl, NaOH, (NH₄)₂SO₄.

Сірчана кислота і розчинні сульфати також осаджують іони Pb²⁺:



Осад розчинний при нагріванні з розчинами лугів:

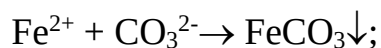


Виконання реакції. До 2–3 крапель розчину солі свинцю додають 3–4 краплі розведеної сірчаної кислоти. Вивчають відношення осаду до дії лугів, HNO₃.

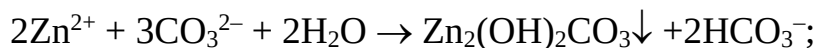
Катіон	Дія SO ₄ ²⁻	Дія на осад			
		CH ₃ COOH	HCl	NaOH	(NH ₄) ₂ SO ₄
Ca ²⁺					
Sr ²⁺					
Ba ²⁺					
Pb ²⁺					
Висновок					

Осадження та розчинення карбонатів. Карбонати натрію і калію осаджують катіони деяких s¹- і s²-елементів (Li⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺), ряду р-елементів (Pb²⁺) і більшості d-елементів (Mn²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Ag⁺, Cd²⁺). При взаємодії Na₂CO₃ і K₂CO₃ із солями катіонів утворюються карбонати, гідроксиди і основні солі. Це пояснюється гідролізом як катіона, так і карбонат – іона. Стосовно дії карбонатів Na₂CO₃ і K₂CO₃ катіони металів можна розділити на наступні групи:

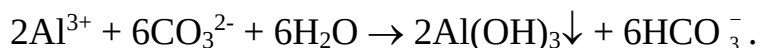
– катіони, карбонати яких менш розчинні, ніж гідроксиди, випадають в осад у вигляді карбонатів – Mn^{2+} , Fe^{2+} : $\text{Mn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{MnCO}_3\downarrow$,



– катіони утворюють основні солі – Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} :



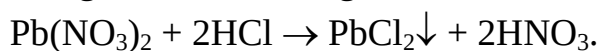
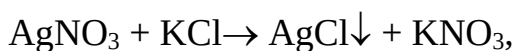
– катіони внаслідок гідролізу випадають в осад у вигляді гідроксидів – Ti^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Sb^{3+} :



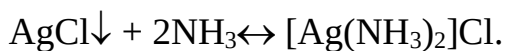
Виконання реакції. До 1–2 крапель розчину солі металу (Mn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}) у пробірці додають 1–2 краплі розчину Na_2CO_3 або K_2CO_3 . Вивчають дію HCl , CH_3COOH , NH_4OH на осад.

Катіон	Дія Na_2CO_3 або K_2CO_3 (формула осаду та колір)	Дія на осад			Висновок
		HCl	CH_3COOH	NH_4OH	
Na^+					
Ca^{2+}					
Mn^{2+}					
Fe^{2+}					
Zn^{2+}					
Cu^{2+}					
Mg^{2+}					
Ni^{2+}					
Al^{3+}					
Cr^{3+}					
Fe^{3+}					

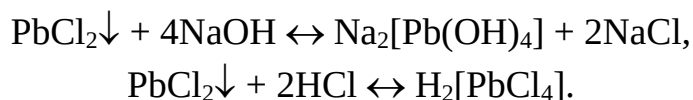
Осадження та розчинення хлоридів. У вигляді хлоридів осаджуються іони Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} :



Осад AgCl розчиняється в надлишку розчину аміаку з утворенням хлориду діаміаку срібла:



Осад PbCl_2 розчинний у лугах, а також у надлишку HCl і хлориду лужного металу:



PbCl_2 розчинний у гарячій воді та при охолодженні розчину знову випадає у вигляді осаду.

Виконання реакції. До 3–4 крапель солі металу у пробірці додають 3–4 краплі розведеної HCl . Вивчають відношення осадів до дії NaOH , NH_4OH , HCl , а також нагрівання.

Катіон	Дія SO_4^{2-}	Дія на осад		
		HCl	NaOH	NH_4OH
Ca^{2+}				
Sr^{2+}				
Ba^{2+}				
Pb^{2+}				
Висновок				

3.2. Біоаналітика: Якісне визначення неорганічних сполук кісткової тканини реакціями осадження та комплексоутворення

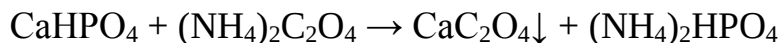
До складу кісткової тканини входить вода (50 %), органічні (28 %), неорганічні (22 %) речовини. Середовище неорганічних речовин більшу частину становить фосфат кальцію (85 %) та у значно менших кількостях міститься карбонат кальцію (10 %), фосфат магнію (1,5 %), фторид кальцію (0,3 %).

Мінеральні речовини розподілені в органічній речовині кістковій тканини в кількостях мікровключень.

Реактиви та обладнання: Кісткова тканина: до 5 г кісткової тканини доливають 25 мл 0,5 % розчину сірчаної кислоти і залишають на добу. Потім фільтрують. Фільтрат, в якому знаходяться неорганічні речовини, використовують для досліду; оксалат амонію (конц.); молібденовий реактив. Пробірки, піпетки, воронка, конічні колби.

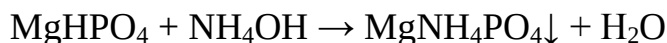
Хід роботи

А. Відкриття іонів кальцію. У пробірку поміщають 3 мл фільтрату кісткової витяжки, додають 3 краплі насиченого розчину оксалату амонію. Випадає осад оксалату кальцію:



Б. Відкриття іонів магнію

– Оксалат кальцію, отриманий у попередньому досліді, відокремлюють фільтруванням. До фільтрату додають 3-4 краплі концентрованого розчину аміаку. Випадає осад фосфату магній-амонію:



– До 2–3 крапель розчину додають 2–3 краплі розчину NaOH або KOH, потім додають 1–2 краплі розчину магнезону. У присутності іонів магнію розчин забарвлюється в синій колір або утворюється такого ж кольору осад.

В. Відкриття фосфорної кислоти. До кількох мілілітрів профільтрованої витяжки з кісткової тканини додають 5–6 крапель молібденового реактиву та нагрівають до кипіння. Повільно утворюється жовтий осад фосфоро-молібдату амонію:



Висновок

Перелік питань до лабораторного заняття 3

1. Добуток розчинності. Розрахунки розчинності малорозчинних речовин. Фактори, які впливають на розчинність.
2. Класифікація катіонів і аніонів, розподіл їх на аналітичні групи. Дробний і систематичний хід аналізу.
3. Схеми якісного аналізу суміші іонів.
4. Методи виділення, розподілу і концентрування.
5. Класифікація екстракційних процесів у хімічному аналізі. Типи екстракційних систем. Головне правило екстракції.
6. Хроматографія. Класифікація хроматографічних методів.
7. Розрахунки констант рівноваги для реакцій комплексоутворення.
8. Найважливіші органічні та неорганічні реагенти, застосування їх у аналізі з метою розділення, визначення, відкриття та маскуванню іонів металів.
9. Умови випадіння осадів. Добуток розчинності (ДР).
10. Використання процесів осадження та розчинення в аналізі.

ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 2

КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

*Метод важливіше відкриття
(Лев Ландау)*

ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНІВ ТОЧНОЇ ТА ПРИБЛИЗНОЇ КОНЦЕНТРАЦІЙ

Теоретичний матеріал

Стехіометричні розрахунки пов'язані з поняттям кількості речовини. **Кількість речовини – це фізична величина, що характеризує розмір порції речовини чисельністю частинок, що містяться в ній.** Частинками – структурними елементами речовини можуть бути молекули, атоми, іони, функціональні групи тощо. Кількість речовини позначається латинською буквою n , після якої в круглих дужках наводиться символ відповідного структурного елемента, наприклад:

$n(\text{S})$ – кількість речовини сірки; $n(\text{SO}_4^{2-})$ – кількість речовини іона сульфату; $n(\text{O}_2)$ – кількість речовини кисню тощо.

Одиницею вимірювання кількості речовини є моль, одна з семи основних одиниць Міжнародної системи одиниць фізичних величин (СІ).

Моль – це кількість речовини, що містить стільки ж структурних елементів (молекул, атомів, іонів, функціональних груп тощо), скільки атомів міститься в ізотопі вуглецю ^{12}C масою 0,012 кг; а саме $6,02 \cdot 10^{23}$ атомів вуглецю.

Кількість речовини можна обчислити, знаючи масу порції речовини чи її об'єм (якщо речовина – газ):

$$n(\text{A}) = m(\text{A}) / M(\text{A}),$$

де $m(\text{A})$ – маса речовини А; $M(\text{A})$ – молярна маса речовини А.

$$n(\text{A}) = V(\text{A}) / V_{\text{м}},$$

де $V(\text{A})$ —об'єм речовини А; $V_{\text{м}}$ – молярний об'єм речовини або газу (за нормальних умов 22,4 л/моль).

Розрахунки, пов'язані з хімічними перетвореннями, ґрунтуються на стехіометрії хімічних реакцій. Кількості речовини реагентів, які вступили в реакцію або утворились в результаті реакції, пов'язані між собою простими співвідношеннями, які включають стехіометричні коефіцієнти з рівняння реакції. Для всіх реагентів, що беруть участь у реакції, **однаковим буде відношення кількості речовини реагенту до стехіометричного коефіцієнту,**

що стоїть перед реагентом у рівнянні реакції. Результати хімічного аналізу, як правило, виражають відносними величинами.

Розчини в титриметричному аналізі поділяють а) за способом вираження концентрації, б) за способом приготування розчинів, в) за призначенням.

Концентрація розчину реагенту повинна бути точно відома. Розчин реагенту з точно відомою концентрацією називають стандартним або титрованим робочим розчином. Їх можна приготувати кількома способами: 1) за точною наважкою вихідної речовини; 2) за приблизною навішування з подальшим визначенням концентрації по первинному стандарту; 3) розведенням заздалегідь приготованого розчину з відомою концентрацією; 4) з фіксанала.

Концентрацію речовин у титриметричному аналізі виражають молярною концентрацією еквівалентів речовини.

За способом приготування розчинів розрізняють:

Первинні стандартні розчини – розчини з приготовленим титром. Їх готують розчиненням точної наважки вихідної речовини і розбавленням одержаного розчину до певного об'єму, тобто одержують розчин з точно відомою концентрацією реагенту. Розчини можна приготувати як первинний стандарт, якщо речовина задовольняє наступним вимогам:

- Речовина має бути хімічно чистою (домішки становлять не більше 0,05-0,1 %)
- Склад речовини повинен строго відповідати формулі.
- Речовина має бути стійкою в твердому вигляді і в розчині.
- Бажана можливо велика величина еквівалентної маси речовини, що дозволяє збільшити точність зважування наважки.
- Добре розчиняється у воді.

Види концентрацій

Тип	Назва концентрації	Формула		Посуд і прилади для приготування
Точні	Молярна концентрація (C_M) – число молей речовини в 1 літрі розчину	$C_M = m / (M \cdot V)$	моль/л	Мірна піпетка Мірна колба Бюретка Аналітичні терези 
	Молярна концентрація еквівалентів (нормальна концентрація) (C_N) – число еквівалентів, яке міститься у 1 літрі розчину	$C_N = m / (V \cdot E)$, $E = M / f$ f – фактор еквівалентності Еквівалент – молекула, атом, іон ($f = 1$) або частина молекули ($f = 1$, $a = b$) – умовна частка,	г екв/л (моль/л)	

		яка дорівнює одному іону водню або електрону в даній реакції (кислотно-основній або окисно- відновній)		
	Титр – маса речовини в 1 мл розчину	$T=m/V$	г/мл	
Приблизні	Масова частка – маса речовини у 100 г розчину	$\omega = 100m_{p-ни}/m_{p-ну}$	%, або частках	Циліндр, хімічний склянка Технічні терези 
	Співвідношення речовин по масі по об'єму	1: 1(за масою) 2:3 (за об'ємом)		

Первинні стандартні розчини готують з речовин – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KCl , NaCl , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ тощо.

Вторинні стандартні розчини – це розчини з встановленим титром. Вторинні стандартні розчини готують з речовин HCl , H_2SO_4 , NaOH , KMnO_4 тощо. Процес встановлення точної концентрації вторинних стандартних розчинів називається стандартизацією. Концентрацію вторинних стандартних розчинів встановлюють за первинними стандартними розчинами.

Стандартні розчини можна також приготувати з фіксаналів – це розчин або тверда речовина, які містять 0,1 моль речовини еквівалента у скляній ампулі, розраховані на приготування розчинів об'ємом 1 л з молярною концентрацією еквівалента 0,1000 моль/л.

ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТИТРИМЕТРІЇ

Реагент (титрант, робочий розчин, стандартний розчин) – розчин відомої концентрації.

Титрування – додавання розчину по краплях. Титрування продовжують до тих пір, поки кількість титранту не стане еквівалентною кількості реагуючої з ним визначаємої речовини.

Точка еквівалентності або точка стехіометричності – наступаючий в процесі титрування момент, коли кількість стандартного розчину реагенту стає

теоретично строго еквівалентна кількості визначаємої речовини. Цей момент називається точкою еквівалентності, яка описується співвідношенням:

$$C_{H_1}V_1 = C_{H_2}V_2 \text{ або } (N_1V_1=N_2V_2),$$

де: C_H (N) – молярна концентрація еквівалентів відповідно визначаємої речовини і стандартного розчину титранту. V – об'єми реагуючих речовин.

Слід зазначити, що на практиці часто визначають не точку еквівалентності, а кінцеву точку титрування. Ці точки часто не збігаються, але близькі.

Кінцева точка титрування – момент, при якому відбувається зміна в розчині і закінчується титрування.

Кінцеву точку титрування фіксують

Візуально

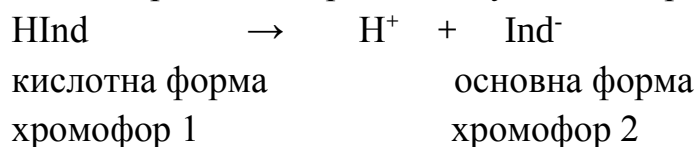
За допомогою приладів

Без індикатора	За речовиною-свідком	З індикатором
За забарвленням реагуючих речовин, наприклад, мангана в вигляді аніона MnO_4^-	Приклад $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$ $Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4$ (яскраво-оранжеве забарвлення) У колбу, де потрібно визначити іон хлору, додають невелику кількість солі K_2CrO_4 (свідок). Потім з бюретки поступово додають досліджувану речовину, при цьому першими в реакцію вступають іони хлору і утворюється білий осад ($AgCl$). $PP_{AgCl} \ll PP_{Ag_2CrO_4}$. Таким чином, зайва крапля нітрату срібла дасть яскраво-оранжеве забарвлення, так як увесь хлор вже прореагував	Наприклад, при реакції нейтралізації використовують кислотно-основні індикатори: лакмус, фенолфталеїн, метилоранж-органічні сполуки змінюють забарвлення при переході від кислого до лужного середовища

Індикатори – це речовини, які використовуються у титриметричному аналізі для встановлення кінцевої точки титрування. Індикатори характеризуються:

- Константою іонізації (K_{ind}).
- Показником індикатора або показником титрування pT – значення, при якому спостерігається різка зміна забарвлення індикатора.

- Інтервалом переходу забарвлення індикатора.
- Класифікація індикаторів
- Кисотно-основні індикатори являють собою слабкі органічні кислоти або основи, тобто пов'язану пару, кислотна і основна форма якої різняться за кольором. Індикатори – слабші кислоти або основи, ніж титруємі речовини, тому вони вступають в реакцію з титрантом тільки після того, як основна маса аналізованої речовини вже прореагує. Зміна забарвлення індикатора настає при певному значенні рН розчину:



Якщо у розчині $\text{pH} < (\text{pK}_{\text{Ind}} - 1)$, то колір обумовлений кислотною формою індикатора, при $\text{pH} > (\text{pK}_{\text{Ind}} + 1)$ – лужною формою. Таким чином, перехід забарвлення індикатора здійснюється в певному інтервалі рН. Зміна забарвлення індикаторів пов'язана зі зміною їх структури.

Кисотно-основні індикатори повинні відповідати таким вимогам:

- бути чутливими, щоб витрата індикатора була якомога менше;
- рівновага між обома формами індикатора має встановлюватися швидко;
- обидві форми (або одна у одноколірних індикаторів) повинні бути інтенсивно забарвлені;
- інтервал переходу забарвлення індикатора не повинен бути великим.

Окислювально-відновні (окс-ред-індикатори) – це органічні сполуки, зміна забарвлення яких пов'язана з процесами окислення і відновлення:



Окислена Ind_{ox} і відновлена Ind_{red} форми мають різне забарвлення. Область зміни забарвлення визначається в залежності від потенціалу системи як $\Delta E = E_{\text{Ind}} \pm 0,059 / n$.

Забарвлення індикатору повинно змінюватися швидко і оборотно. Якщо індикатор реагує повільно, то можна пропустити кінцеву точку титрування. Якщо ж індикатор буде змінюватися необоротно, то може не відбутися різкої зміни забарвлення у всьому об'ємі розчину. На зміну забарвлення оксеред-індикаторів великий вплив має рН розчину.

Металоіндикатори (металохромні індикатори) використовують в комплексометричному титруванні. Це барвники, які утворюють з іонами металів (M^{n+}) забарвлені комплекси MInd , які менш стійкі, ніж комплекс того ж металу з ЕДТА. Барвник і його комплекс розрізняються за забарвленням. Інтервал переходу забарвлення визначається в залежності від константи стійкості комплексу як $\text{pX} = \text{pK}_{\text{ст}} \pm 1$. Зміна забарвлення відбувається в той момент, коли при титруванні ЕДТА комплекс індикатора з металом повністю руйнується,

заміщуючись більш міцним комплексом металу з титрантом, і розчин набуває забарвлення вільного індикатора.

Найбільш поширеними металоіндикаторами є еріохром чорний Т (кислотний хромоген чорний спеціальний або хромоген спеціальний ЕТ-00) і мурексид.

Осаджувальні індикатори. Після досягнення точки еквівалентності основної реакції титрування починається вторинна – випадіння осаду, який утворюється індикатором з титрантом. Наприклад, при осаджувальному титруванні галогенідів (Cl^- , Br^-) за методом Мора індикатором служить K_2CrO_4 . Хромат-іони утворюють з титрантом AgNO_3 осад цегляно-червоного кольору Ag_2CrO_4 , який свідчить про закінчення реакції між галогенідом і AgNO_3 .

Адсорбційні індикатори відрізняються від всіх описаних тим, що зміна забарвлення відбувається на поверхні осаду або колоїдно-дисперсної фази. Така фаза в процесі титрування адсорбує іони, що знаходяться в розчині в надлишку, заряджаючись позитивно (при адсорбції катіонів) або негативно (при адсорбції аніонів). Присутні в розчині молекули барвника-індикатора можуть адсорбуватися під дією електростатичних сил на зарядженій поверхні осаду. При цьому здійснюється деформація електронної системи молекули і з'являється певне забарвлення. У точці еквівалентності відбувається перезарядка поверхні осаду, що визначається надлишком іонів титранту; при цьому зміна заряду призводить до нової деформації електронної системи індикатора і його колір змінюється, що і вказує на закінчення основної реакції. Адсорбційні індикатори застосовуються зазвичай при титруванні за методом осадження. Вони діють в певному інтервалі значень рН і чутливі до присутності в розчині сторонніх іонів.

Специфічні індикатори реагують тільки з даною речовиною. Наприклад, в йодометрії специфічний індикатор – крохмаль; він утворює з йодом змішані адсорбційні і комплексні сполуки (клатрати) яскраво-синього кольору. Специфічний індикатор на Fe^{3+} – роданід амонію, який утворює з цими іонами комплексні сполуки червоного забарвлення. Таких індикаторів відомо не багато, але хіміки проводять постійну роботу по їх виявленню і синтезуванню.

Вимоги до реакцій в титриметрії

- кількісне протікання реакції і суворостехіометричність;
- не повинні протікати побічні процеси, в яких бере участь визначаєма речовина або реагент;
- практична незворотність реакції ($K_p \gg$ велика);
- реакція повинна протікати швидко;
- повинен легко підбиратися індикатор, тобто легко фіксуватися точка еквівалентності (к. т. т.);

- в розчині повинні бути відсутніми речовини, що заважають ходу основної реакції або фіксуванню кінцевої точки титрування.

Операція об'ємного аналізу

1. Приготування стандартного розчину.
2. Вибір індикатора.
3. Встановлення титру і нормальної концентрації стандартного розчину.
4. Титрування розчину аналізованої речовини стандартним розчином.
5. Обчислення результатів аналізу.

Переваги титриметричних методів аналізу: швидкість визначення і простота використовуваного обладнання, що особливо зручно при проведенні серійних аналізів. Поріг чутливості цих методів порядку 10^{-3} моль / л, або 0,10 %; правильність $\sim 0,5$ % (відн.). Ці цифри залежать від чутливості застосовуваних індикаторів і концентрації реагуючих розчинів.

Класифікація титриметричних методів

Титриметричні методи класифікують за способом титрування, по титранту і за типами реакцій, що лежать в їх основі.

Класифікація титриметричних методів по способу титрування

- **Пряме титрування**

Спосіб прямого титрування полягає в тому, що до певного об'єму розчину визначаємої речовини додають по краплях титрант до досягнення кінцевої точки титрування.

- **Зворотне титрування (титрування за залишком)**

Цей спосіб використовують в тих випадках, коли визначаєма речовина є летючою або реакція між титрантом і визначаємою речовиною протікає повільно, а також у випадках, коли для прямого титрування неможливо підібрати індикатор. До визначаємої речовини додають надлишок титранту, що взаємодіє з цією речовиною. Після проходження хімічної реакції залишок титранту оттитровують іншим титрантом.

- **Замісне титрування**

Цей спосіб використовують у випадках, якщо аналізована речовина не реагує з титрантом або реагує нестехіометрично. До визначеної речовини додають допоміжний реагент, з яким вона утворює нову сполуку (замісник) в еквівалентних кількостях. Концентрацію останнього визначають прямим титруванням.

Класифікація титриметричних методів за назвами титрантів

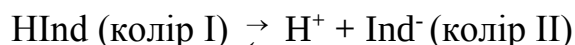
Це більш широкий спосіб класифікації титриметричних методів. Назва методу походить від назви титранту: ацидиметрія (кислоти); алкаліметрія (луги), аргентометрія (AgNO_3), меркурометрія ($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$), перманганатометрія (KMnO_4), дихроматометрія ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), трилонометрія (Трилон Б).

КЛАСИФІКАЦІЯ ТИТРОМЕТРИЧНИЙ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ ПО ТИПАМИ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Тип реакції	Метод титрування	Величина, що змінюється	Реакція	Речовини, що визначають	Вторинний стандарт (титрант)	Первинний стандарт	Тип індикаторів
Кислотно-основна	Кислотно-основне титрування: ●Ацидіметрія ●Алкаліметрія	pH	$H^+ + OH^- = H_2O$	Основи, Солі, що гідролізуються за катіоном	HCl	Na ₂ B ₄ O ₇	Кислотно-основні індикатори: метиловий червоний, фенолфталеїн
				Кислоти, солі, що гідролізуються за аніоном	NaOH	H ₂ C ₂ O ₄	
Окислення-відновлення	Окисно-відновне титрування: ●Перманганатометрія ●Йодометрія ●Дихроматометрія	E _{Ох/Red}	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O.$	Відновники	KMnO ₄	H ₂ C ₂ O ₄	Безіндикаторний Крохмаль Ред-окс індикатори фероїн, фенілантронілова кислота
			$2S_2O_3^{2-} - 2e^- = S_4O_6^{2-}$ $J_2 + 2e^- = 2J^-$	Відновники та окисники	J ₂ , KJ, Na ₂ S ₂ O ₃	K ₂ Cr ₂ O ₇	
			$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O.$	Відновники	—	K ₂ Cr ₂ O ₇	
Комплексоутворення	Комплексонометричне титрування: ●Трилонометрія	pM (Кст.)	$Mn^{2+} + HLn d^2 = [Mln d] + H^+$ $[Mln d] + H_2Y^2 = [MY]^2 + HLn d^2 + H^+$	Катіони металів (солі)	ЕДТА (Трилон Б)	MgSO ₄	Металохромні індикатори: мурексид, еріохром чорний
Осадження	Осаджувальне титрування: ●Аргентометрія	pM, pAn (ДР)	$Ag^+ + X = AgX \downarrow$	Cl ⁻ , CN ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻	AgNO ₃	NaCl	Метод Мора: K ₂ CrO ₄ Метод Фаянса: Адсорбційні індикатори – еозин, флюоросцин Метод Фольгарда: Fe ³⁺

МЕТОД КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРУВАННЯ

Сутність методу виражається реакцією нейтралізації $H^+ + OH^- = H_2O$. Цим методом можна визначити кислоти (алкаліметрія), луги (ацидиметрія) та солі, що гідролізуються. Як титранти використовують сильні кислоти (ацидиметрія) та луги (алкаліметрія). Реакція нейтралізації не супроводжується зміною забарвлення розчину, тому для встановлення кінцевої точки титрування використовують індикатори. Кислотно-основними індикаторами служать органічні кислоти або основи, забарвлення яких змінюється при зміні рН розчину, тобто молекулярна форма органічної речовини має інше забарвлення, ніж її іонна форма:



$$K_{Ind} = \frac{[H^+] \cdot [Ind^-]}{[HInd]}$$

Кислотно-основні індикатори характеризуються:

- інтервалом переходу забарвлення індикатора – це інтервал рН розчину, в межах якого відбувається помітна для людського ока зміна забарвлення індикатора, визначається формулою: $pH = pK_{ind} \pm 1$;
- показником титрування (рТ) – це те значення рН у межах інтервалу переходу індикатора, при якому спостерігається різка зміна забарвлення індикатора $pT \approx pK_{ind}$. Величина рТ індикатора визначає значення рН в кінці титрування.

Розрахунковий спосіб вибору індикатора

1. Запис рівняння хімічної реакції, що відображає процес титрування.
2. Вибір речовини, яка визначає рН в точці стехіометричності (серед продуктів реакції).
3. Вибір необхідної формули для розрахунку рН в точці стехіометричності та розрахунок $pH_{т.с.}$
4. Вибір індикатора, рТ якого близький до величини $pH_{т.с.}$ ($pT \approx pH_{т.с.}$)

Загальна характеристика кислотно-основних індикаторів

Назва індикатору	Колір		рТ	Інтервал переходу (рН)
	у кислому середовищі	у лужному середовищі		
Метилловий оранжевий	Червоний	Жовтий	4	3–5
Метилловий червоний	Червоний	Жовтий	5	4–6
Лакмус	Червоний	Синій	7	6–8
Фенолфталеїн	Безбарвний	Малиновий	9	8–10

Для ацидиметричного титрування найчастіше використовують робочий розчин хлороводневої кислоти (вторинний стандарт).

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4

Приготування розчинів точної та приблизної концентрацій. Ацидіметрія. Приготування та стандартизація робочого розчину хлороводневої кислоти. Приготування стандартного розчину тетраборату натрію. Ацидиметричне визначення тимчасової жорсткості води. Комплексометрія. Комплексометричне визначення загальної жорсткості води

Мета: ознайомитися з методикою приготування розчинів точної та приблизної концентрацій, знати теоретичні основи титриметричного методу аналізу, визначити тимчасову та загальну жорсткість води методами кислотно-основного та комплексометричного титрування

План заняття

1. Організаційні питання. Здача самостійної роботи 1.
2. Опитування за темою попереднього лабораторного заняття.
3. Контрольна робота № 2 «Реакції окислення-відновлення, осадження та комплексоутворення в аналітичній хімії. Реакції відкриття катіонів та аніонів».
4. Модульна контрольна робота № 1 «Якісний аналіз».
5. Приготування розчинів точної та приблизної концентрацій.
6. Розрахунки при приготуванні розчинів різних концентрацій.
7. Ацидіметрія. Приготування та стандартизація робочого розчину хлороводневої кислоти. Приготування стандартного розчину тетраборату натрію. Визначення тимчасової твердості води.
8. Комплексометрія. Комплексометричне визначення загальної твердості води.

Практичне дослідження

4.1. Приготування розчинів точної та приблизної концентрацій

А) Приготування розчину хлороводневої кислоти (вторинний стандарт)

Готують приблизно 0,1 моль/л розчин з концентрованої хлороводневої кислоти (густ. 1,19 г/мл) і потім установлюють молярну концентрацію еквівалента цього розчину.

Для встановлення молярної концентрації еквівалента HCl застосовують розчин тетраборату натрію (бура) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (первинний стандарт).

Кількість кислоти, яка необхідна для приготування 1 л 0,1 моль/л розчину HCl , обчислюють так: за довідником визначають, що хлороводнева кислота густ. 1,19 г/мл приблизно 37 %-ва, тобто в 100 г такої кислоти втримується 37 г хлористого водню. Молярна маса еквівалента хлороводнової кислоти 36,5 г/моль, тому для приготування 1 л 0,1 моль/л розчину потрібно взяти 3,65 г хлористого водню. Складаємо пропорцію:

$$\begin{array}{l} \text{в } 100 \text{ г} - 37 \text{ г} \\ \text{у } x \text{ г} - 3,65 \text{ г} \\ m_{\text{розчину}} = \frac{3,65 \cdot 100}{37} = 10 \text{ г} \end{array}$$

тобто 3,65 г HCl (газоподібного) утримується в 10 г кислоти густ. 1,19 г/мл. Концентровану кислоту зручніше відмірювати, ніж відважувати. Для визначення об'єму знайдену масу ділять на густину:

$$V = m/\rho = 10/1,19 = 8 \text{ (мл)},$$

де V – об'єм розчину кислоти, мл; ρ – густина кислоти, г/мл; m – маса кислоти, г.

Таким чином, для приготування 1 л приблизно 0,1 моль/л розчину кислоти відмірюють за допомогою мірного циліндра обчислений об'єм концентрованої кислоти, додають її в дистильовану воду та доливають водою до 1 л. Отриманий розчин ретельно перемішують, після чого приступають до визначення його молярної концентрації еквівалента (до четвертого знаку після коми, $1 \cdot 10^{-4}$ г).

Б) Приготування 0,1 моль/л розчину тетраборату натрію (первинний стандарт)

Молярна маса еквівалента $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ дорівнює:

$$M_e = \frac{M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}}{2} = \frac{381,42}{2} = 190,71 \text{ (г/моль)}.$$

$$C_n = \frac{m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}}{M_e \cdot V}$$

Для приготування 0,1 моль/л розчину тетраборату натрію в мірній колбі місткістю 250 мл розраховують необхідну масу наважки

$$m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = C_n \cdot M_e \cdot v = 0,1 \cdot 190,71 \cdot 0,25 = 4,7875 \text{ (г)}.$$

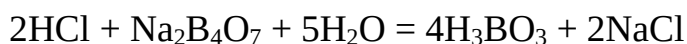
Потім поміщають у бюкс (або на скло), попередньо зважений на технічних терезах, кількість тетраборату натрію (4...5 г), точно зважують бюкс із речовиною на аналітичних терезах. Далі обережно переносять тетраборат натрію через суху лійку в ретельно вимиту мірну колбу. Бюкс із крупинками, що

залишилися в ньому, знову точно зважують і за різницею знаходять масу тетраборату натрію, насипаного в колбу. Струменем гарячої води із промивалки (у холодній воді тетраборат натрію розчиняється погано) добре змивають тетраборат натрію з лійки в колбу. Після розчинення наважки розчин охолоджують, доводять дистильованою водою до мітки та ретельно перемішують.

В) Стандартизація хлороводневої кислоти

Вибір індикатора

1. Записують рівняння реакції



2. Визначають, від якого продукту реакції залежить рН у точці стехіометричності (у нашому випадку – це H_3BO_3 , слабка кислота).

3. Вибирають формулу для розрахунку рН розчину в точці стехіометричності. Вона буде дорівнювати рН слабкої кислоти (H_3BO_3):

$$\text{pH}_{\text{т.с.}} = \frac{1}{2} \cdot \text{pK}^1_{\text{H}_3\text{BO}_3} - \frac{1}{2} \cdot \lg C_{\text{H}_3\text{BO}_3};$$

$$\text{pK}^1_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 9,24; C_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Розраховують рН у точці стехіометричності:

$$\text{pH}_{\text{т.с.}} = \frac{1}{2} \cdot 9,24 - \frac{1}{2} \cdot \lg 0,1 = 5,12.$$

4. Порівнюють отримане значення $\text{pH}_{\text{т.с.}}$ із значеннями рТ відомих індикаторів (табл. 3).

Висновок: для даного титрування варто взяти метиловий червоний, тому що його рТ = 5,0.

Реагенти: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, стандартний розчин; HCl , 0,1 моль/л розчин; індикатор метиловий червоний, 0,1 % спиртовий розчин.

Приготувавши потрібні розчини та вимивши за правилами посуд, приступають до титрування. В чисту конічну колбу переносять мірною піпеткою аліквотну частину стандартного розчину тетраборату натрію, додають 2-3 краплі метилового червоного та титрують розчином HCl до переходу забарвлення від жовтого до червоного кольору. Титрування повторюють 3 рази і зі збіжних результатів обчислюють середнє.

Результати аналізу

№	V_{HCl} , мл		$V_{\text{HCl}} (\text{серед.}) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} =$
1			
2		$C_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} =$	
3		$V_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} =$	

Молярну концентрацію еквівалента розчину HCl визначають, за формулою:

$$C_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{HCl(серед.)}}},$$

де C_{HCl} – молярна концентрація еквівалента розчину хлороводневої кислоти [н];
 $C_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}$ – молярна концентрація еквівалента розчину тетраборату натрію [н];
 $V_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}$ – об'єм аліквотної частини розчину тетраборату натрію [мл];
 $V_{\text{HCl (серед.)}}$ – середній об'єм розчину хлороводневої кислоти, витраченого на титрування [мл] .

4.2. Визначення карбонатної жорсткості води

Жорсткість води обумовлена присутністю розчинних солей кальцію і магнію. Відрізняють постійну та тимчасову (карбонатну) жорсткість води. Жорсткість води, яка обумовлена присутністю в ній сульфатів, нітратів і хлоридів кальцію та магнію, називається постійною.

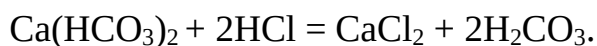
Тимчасова (усувна) жорсткість залежить від присутності у воді гідрокарбонатів кальцію й магнію. Ця жорсткість майже повністю усувається при кип'ятінні води, тому що розчинені в ній гідрокарбонати $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ і $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ переходять у карбонати, які випадають в осад за реакцією:



При розрахунку загальної, треба враховувати як постійну, так і тимчасову жорсткість води. Жорсткість води виражають сумою міліграм-еквівалентів розчинних солей кальцію і магнію, що вміщуються в 1 л води [ммоль/л].

Тимчасову жорсткість визначають титруванням певного об'єму води робочим розчином хлороводневої кислоти в присутності індикатора.

Вибір індикатора



Продуктом реакції, що визначає рН у точці еквівалентності, є слабка вугільна кислота. Тому рН розраховуємо за формулою:

$$\text{pH}_{\text{т.с.}} = \frac{1}{2} \cdot \text{pK}_{\text{к-ти}} - \frac{1}{2} \cdot \lg C_{\text{к-ти}}.$$

Так як H_2CO_3 – двухосновна кислота, то вона має дві константи дисоціації. Для розрахунків досить взяти тільки першу константу:

$$\text{pK}_1 = 6,25; C_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 0,1 \text{ моль/л.}$$

$$pH_{т.с.} = \frac{1}{2} \cdot 6,25 - \frac{1}{2} \cdot \lg 0,1 = 3,76.$$

Висновок: для даного титрування варто взяти метиловий оранжевий, тому що його $pT = 4,0$.

Методика визначення карбонатної жорсткості води

Для визначення відбирають піпеткою в колбу для титрування 50 або 100 мл аналізованої води, додають 2–3 краплі індикатора метилового оранжевого та потім титрують стандартизованим розчином HCl до переходу забарвлення розчину з жовтого в оранжево-рожевий. Титрування повторюють 2–3 рази, зі збіжних результатів беруть середнє значення.

№	V_{HCl} , мл	$C_{HCl} =$	$V_{HCl(серед.)} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} =$
1			
2		$V_{H_2O} =$	
3			

Тимчасову жорсткість розраховують за формулою:

$$T_{H_2O} = \frac{C_{HCl} \cdot V_{HCl(серед.)} \cdot 1000}{V_{H_2O}},$$

де T_{H_2O} – карбонатна(тимчасова) жорсткість води, [ммоль/л]; C_{HCl} – молярна концентрація еквівалента розчину хлороводневої кислоти, [н]; $V_{HCl(серед.)}$ – середній об'єм хлороводневої кислоти, витраченої на титрування аналізованої проби води, [мл]; V_{H_2O} – об'єм аналізованої води, [мл].

Висновок: порівняти експериментальні дані з нормативними та зробити висновок про якість питної води за показником «тимчасова жорсткість питної воли»

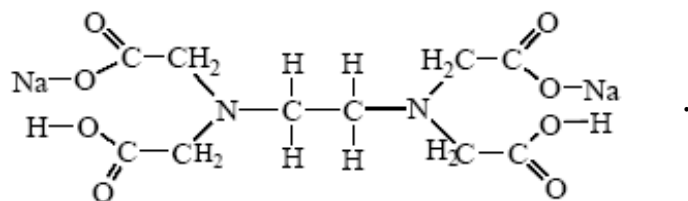
КОМПЛЕКСОНОМЕТРІЯ

4.3. Ацидиметричне визначення тимчасової жорсткості води

Теоретичний матеріал

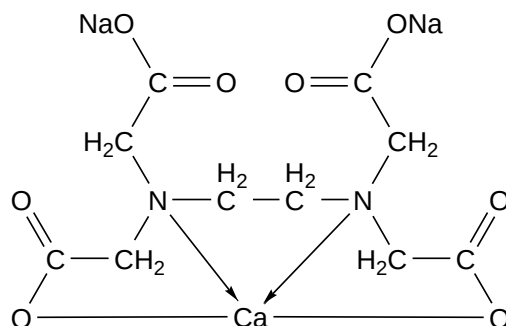
Зростаюча роль комплексних сполук в аналітичній хімії викликала швидкий розвиток хімії полідентатних реагентів. Найцікавішими і перспективними сполуками цього типу є комплекси, які утворюють із іонами

більшості металів розчинні у воді комплекси. Розділ титриметрії, у якому в якості титрантів використовуються комплекси, одержав назву комплексонометрії (хелатометрії). Найбільш часто при цьому використовують етилендіамінтетраоцтову кислоту (комплексон II, ЕДТО). У зв'язку з тим, що ЕДТО малорозчинна кислота у воді, то звичайно використовують її двозаміщену натрієву сіль (комплексон III, ЕДТА або трилон Б):



Схематично позначають молекулу трилону Б – $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$.

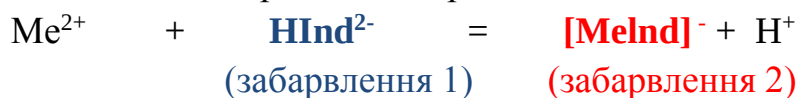
Багато іонів металів здатні замінювати атоми водню карбоксильних груп ЕДТА, одночасно утворюючи координаційний зв'язок з азотом аміногрупи. Внаслідок цього утворюються досить стійкі сполуки, що містять декілька п'ятичленних кілець. Будову комплексу з кальцієм можна схематично представити таким чином:

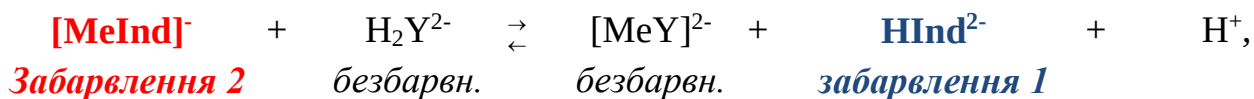


Важливо те, що з різними металами в різних умовах завжди утворюються стійкі та безбарвні комплексні сполуки, у яких відношення металу до ліганду дорівнює 1:1. Це відрізняє ЕДТА від більшості інших комплексоутворювачів.

Індикатори методу комплексонометрії

Кінцеву точку титрування в методі комплексонометрії встановлюють за допомогою металохромних індикаторів, що утворюють з іонами металів розчинні забарвлені комплексні сполуки, причому менш стійкі, ніж комплексонати цих металів. Комплексні сполуки металів з індикаторами відрізняються від самих індикаторів за кольорами.



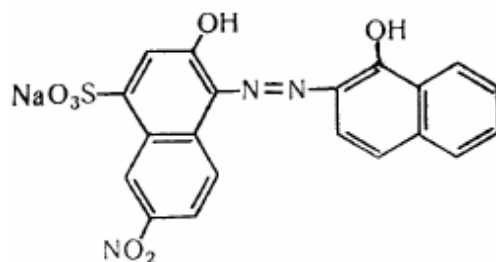


H_2Y^{2-} – умовна позначка трилону Б.

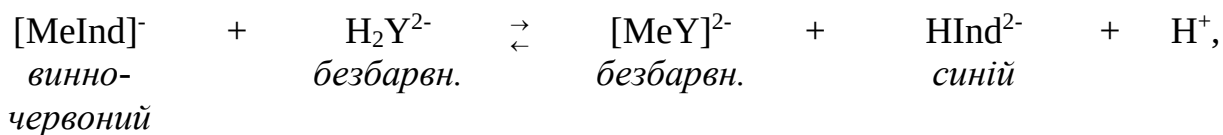
Розрізняють універсальні індикатори, які взаємодіють із багатьма іонами металів (еріохром чорний Т, ксиленоловий оранжевий, мурексид тощо), і специфічні, які реагують із іонами тільки даного металу. Металохромні індикатори у водних розчинах нестійкі, тому їх застосовують у вигляді суміші із хлоридом натрію в співвідношенні 1:100.

Еріохром чорний Т (ЕХЧ-Т), як і більшість металохромних індикаторів, проявляє кислотно-основні властивості, і залежно від рН середовища може існувати в трьох по-різному забарвлених формах: при $\text{pH} < 7$ реагент винно-червоний, при $\text{pH} = 7 \div 11$ – синій, а при $\text{pH} = 11,5$ – оранжево-жовтий. У слаболужному середовищі ($\text{pH} = 7 \div 11$) він взаємодіє з іонами магнію, кальцію, цинку, кадмію тощо, утворюючи забарвлені у винно-червоний колір комплексні сполуки.

Хімічна формула еріохрому чорного Т:



Механізм зміни забарвлення індикатора можна умовно зобразити так:



Така реакція можлива за умови, що константа стійкості комплексу $[\text{MeInd}]^-$ менша за константу стійкості комплексної сполуки $[\text{MeY}]^{2-}$. Аналогічні міркування застосовні для будь-якого іншого індикатора, наприклад, мурексиду.

При додаванні ЕДТА іони металу утворюють із ним більш стійкі комплексні сполуки, і в точці еквівалентності розчин здобуває синій колір, властивий еріохрому чорному Т при $\text{pH} = 7-11$.

Вплив рН середовища на комплексонометричне титрування

При комплексонометричному титруванні найбільш важливе значення має рН розчину, що титрується. При утворенні комплексу певного катіона металу з

комплексом у результаті вищенаведеної реакції виділяються іони водню та рН розчину знижується. Щоб підтримати рН середовища на постійному і заданому рівні, необхідно проводити титрування в присутності аміачної буферної суміші (рН = 8÷9) або лугів. Для запобігання утворення осадів і з метою маскування окремих супутніх катіонів у розчин вводять комплексоутворюючі сполуки: тартрати, оксалати, фториди і т. п.

Лабораторне дослідження

А) Приготування розчину трилону Б (вторинний стандарт)

Розчин трилону Б (0,05 М) готують за взятою на аналітичних терезах точною наважкою препарату (марки х. ч.). Його хімічна формула $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$, молярна маса – 372,2 г/моль. Для роботи готують 200–250 мл розчину трилону Б ($M_e = 186,1$ г/моль).

Трилон Б добре розчиняється у воді при нагріванні. Після розчинення його наважки в мірній колбі (1,0 л) в невеликому об'ємі води розчин прохолоджують і доводять дистильованою водою до мітки.

Б) Стандартизація розчину трилону Б

Стандартизацію розчину трилону Б проводять за допомогою розчину сульфату магнію 0,05 моль/л (первинний стандарт) з індикатором еріохромом чорним Т.

Для цієї мети в колбу для титрування відбирають 10 мл розчину $MgSO_4$ 0,05 н, додають 10 мл аміачного буфера та 20–30 мг індикатора із кінчика шпателя. Титрують розчином трилону Б до переходу забарвлення із винно-червоного в синє. Титрування повторюють 3 рази, зі збіжних результатів розраховують середнє значення.

Результати аналізу

№	$V_{трБ}$, мл
1	
2	
3	

$C_{MgSO_4} =$

$V_{MgSO_4} =$

$$V_{трБ(серед.)} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} =$$

Визначають молярну концентрацію еквівалента трилону Б за формулою:

$$C_{ТрБ} = \frac{C_{MgSO_4} \cdot V_{MgSO_4}}{V_{ТрБ(серед.)}},$$

де $C_{\text{ТрБ}}$ – молярна концентрацію еквівалента трилону Б [н]; C_{MgSO_4} – молярна концентрація еквівалента стандартного розчину сульфату магнію [н]; V_{MgSO_4} – об'єм аліквотної частини стандартного розчину сульфату магнію [мл]; $V_{\text{трБ(серед.)}}$ – середній об'єм трилону Б, витраченого на титрування [мл].

4.4. Визначення загальної жорсткості води

Загальна жорсткість води обумовлена присутністю в ній всіх розчинних солей (гідрокарбонатів, нітратів, хлоридів) кальцію і магнію.

Реагенти: трилон Б, стандартизований розчин; аміачна буферна суміш, рН 8...9; індикатор – еріохром чорний Т, суха суміш із NaCl у співвідношенні 1:100.

Для визначення загальної твердості води за допомогою мірної піпетки відбирають 50 або 100 мл води, додають 10 мл аміачної буферної суміші та 20–30 мг індикатора еріохрому чорного Т із кінчика шпателя. Титрують із бюретки розчином трилону Б до переходу забарвлення з винно-червоного в синій колір. Титрування повторюють 3 рази, зі збіжних результатів розраховують середнє значення.

Результати аналізу

№	$V_{\text{трБ}}$, мл
1	
2	
3	

$C_{\text{ТрБ}} =$

$V_{\text{H}_2\text{O}} =$

$$V_{\text{ср}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} =$$

Визначають загальну жорсткість води за формулою:

$$T_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{C_{\text{ТрБ}} \cdot V_{\text{трБ(серед.)}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}},$$

де $T_{\text{H}_2\text{O}}$ – загальна жорсткість води, [ммоль/л]; $C_{\text{ТрБ}}$ – молярна концентрація еквівалента стандартизованого розчину трилону Б, [н]; $V_{\text{трБ (серед.)}}$ – середній об'єм трилону Б, витраченого на титрування аналізованої проби води, [мл]; $V_{\text{H}_2\text{O}}$ – об'єм аналізованої води, [мл].

Висновок: порівняти експериментальні дані з нормативними та зробити висновок про якість питної води за показником «загальна жорсткість питної воли»

Перелік питань до лабораторного заняття 4

1. Метод кислотно-основного титрування. Ацидиметричне визначення тимчасової жорсткості води.
2. Комплексометричне визначення загальної жорсткості води. Трилон Б та його стандартизація.
3. Жорсткість води. Види жорсткості води та методи їх визначення.
4. Кислотно-основні індикатори.
5. Механізм зміни кольору металохромних індикаторів.
6. Чому розчини NaOH, HCl і EDTA не можна віднести до первинних стандартів?
7. Назвіть основні вимоги, які пред'являються до реакцій і використовуються в кількісних методах аналізу.

ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНЕ ТИТРУВАННЯ

Окисно-відновні реакції використовуються в різних методах аналітичної хімії. У титриметрії розчином окисника точно відомої концентрації можна титрувати розчини відновників, якщо реакція відбувається у точних кількісних співвідношеннях. Точку еквівалентності в окисно-відновних реакціях фіксують двома методами: індикаторним і безіндикаторним.

Безіндикаторні методи. В цих випадках індикатором є сам стандартний розчин титранта, який має власне забарвлення. Так, перманганат калію забарвлений у малиновий колір, тому при титруванні цим розчином точку еквівалентності легко встановити за рожевим забарвленням, яке виникає в розчині після того, як весь відновник окиснено і в розчин введено невеликий надлишок титранту. Аналогічний спосіб визначення точки еквівалентності можна застосовувати при титруванні розчином йоду (I_2) – надлишкова крапля його забарвлює розчин у блідо-жовтий колір.

В індикаторних методах редоксметрії індикатори за їх дією можна поділити на дві групи:

а) *Специфічні індикатори* – це речовини, які вступають в специфічну реакцію з окисником або відновником. Наприклад, крохмаль є прекрасним індикатором на I_2 , при цьому утворюється адсорбційна сполука, яка забарвлена в інтенсивно-синій колір.

в) *Редоксіндикатори* – це органічні речовини, що змінюють свій колір в залежності від величини окисно-відновного потенціалу системи. Такі індикатори називаються оборотними редоксіндикаторами. У них окиснена і відновлена форми мають різний колір. Між окисненою і відновленою формами індикатора існує рівновага, яку схематично можна представити рівнянням



Очевидно, що система, яка складається з $\text{Ind}_{\text{ок}}$ і $\text{Ind}_{\text{від}}$, являє собою окисно-відновну пару. Застосовуючи для неї рівняння Нернста, одержимо:

$$E = E^{\circ} + 0,059/n \cdot \lg ([\text{Ind}_{\text{ок}}]/[\text{Ind}_{\text{від}}]).$$

де E° – стандартний потенціал даної пари, тобто потенціал, який відповідає випадку, коли $[\text{Ind}_{\text{ок}}] = [\text{Ind}_{\text{від}}]$. Око розрізняє зміну забарвлення, якщо ці форми будуть відрізнятися одна від одної в 10 разів. Інтервал переходу індикатора можна розраховувати за формулою:

$$pT = E^{\circ} \pm 0,059 / n ,$$

де pT – показник титрування індикатора – те значення потенціалу, при якому індикатор різко змінює своє забарвлення. Таким чином, інтервал переходу

індикатора знаходиться між значеннями двох потенціалів, один з яких на 0,059/n більше, другий – на 0,059/n менше, ніж його стандартний потенціал. У випадку індикатора дифеніламіна інтервал переходу знаходиться в межах 0,73 В...0,79 В. Відновлена форма у нього безбарвна, окиснена – забарвлена в синій колір. Для редоксіндикатора – фенілантронілової кислоти маємо такі вихідні дані: $E^\circ = 1,083$ В, відновлена форма – безбарвна, окиснена – червоно-фіолетова. Недоліком більшості редоксіндикаторів є залежність окисно-відновного потенціалу від кислотності розчину. Тому при роботі з ними потрібно дотримуватися певних умов титрування, що іноді значно ускладнює визначення. Крім того, зміна забарвлення деяких індикаторів проходить досить повільно.

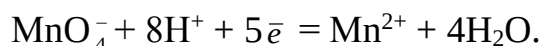
Класифікація окисно-відновних методів

Класифікація окисно-відновних методів ґрунтується на використанні різноманітних титрантів:

- перманганатометрія (KMnO_4); 2) діхроматометрія ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$); 3) йодометрія (I_2 в KI). Існують і інші окисно-відновні методи – броматометрія, ванадатометрія, церійметрія, титанометрія тощо.

Перманганатометрія

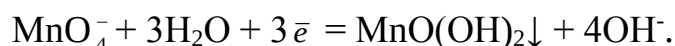
Метод перманганатометрії ґрунтується на реакціях окислення відновників перманганат-іоном. Окислення можна проводити в кислому, нейтральному або лужному середовищі. В сильноокислому розчині марганець(VII) в складі KMnO_4 відновлюється до Mn^{2+} :



Молярна маса еквівалента перманганату калію дорівнює:

$$M(1/5 \text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4)/5 = 158,03/5 = 31,61 \text{ г}.$$

При окисненні в нейтральному або лужному середовищі іон марганцю(VII) відновлюється до іону марганцю(IV), при цьому утворюється бурий осад $\text{MnO}(\text{OH})_2$:



Отже, величина молярної маси еквівалента перманганату калію дорівнює: $M(1/3 \text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4)/3 = 158,03/3 = 52,68$ г. Стандартний потенціал пари $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1,51$ В вищий від $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = +0,59$ В. Це означає, що окислювальна здатність перманганату в кислому середовищі значно вище, ніж в лужному.

Крім того, при титруванні в кислому середовищі утворюються майже безбарвні іони Mn^{2+} , а в лужному середовищі темно-бурий осад дуже заважає фіксуванню точки стехіометричності. Тому в титриметрії використовують

KMnO_4 як окисник переважно в кислому середовищі. Індикатори не використовують, так як точку стехіометричності можна зафіксувати за зміною кольору самого перманганату калію. Більшість визначень проводять в присутності 1 М H_2SO_4 . При наявності хлороводневої кислоти (або хлоридів) можливе окислення хлорид-іонів перманганатом. Для зменшення дії супряженого окислення хлорид-іонів додають солі Mn^{2+} . Нітратна кислота непридатна, оскільки також може спричинити ряд побічних процесів.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5

5.1. Перманганатометричне титрування. Стандартизація розчину перманганату калію за оксалатом натрію

А) Приготування розчину перманганату калію(вторинний стандарт)

Перманганат калію KMnO_4 (вторинний стандарт), завжди містить домішки продуктів відновлення, наприклад, MnO_2 . Крім того, він легко розкладається під впливом органічних сполук, які попадають у воду з пилом тощо. Внаслідок цього концентрація розчину KMnO_4 зменшується. Світло та домішки діоксиду марганцю каталітично прискорюють реакцію окислення води:

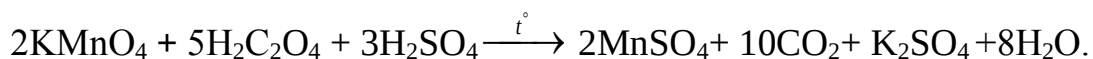


При тривалому зберіганні KMnO_4 змінює свою концентрацію, тому з KMnO_4 готують розчин вторинного стандарту, який зберігають у темному місці і стандартизують перед застосуванням.

Розчин перманганату калію готують спочатку приблизної концентрації (0,10–0,05 моль/л), найкраще в посудині з темного скла, дають відстоятися 7–10 днів (в темноті), після чого за допомогою сифона зливають розчин з осаду (або фільтрують через скляний фільтр). Перед використанням розчин KMnO_4 стандартизують за первинним стандартом (оксалатом натрію).

Б) Стандартизація розчину перманганату калію за оксалатом натрію

Як первинні стандарти в перманганатометрії використовують $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (оксалат натрію), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (щавлева / оксалатна кислота). Процес взаємодії KMnO_4 і $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ складний, проходить у декілька стадій з утворенням Mn(VI) , Mn(IV) , Mn(II) і їхніх оксалатних комплексів. Безпосередня реакція MnO_4^- з $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ перебігає повільно. Для прискорення реакції застосовують нагрівання розчину або каталізатор:



(перевірте коефіцієнти реакції методом електронно-іонного балансу)

Стандартизація перманганату калію

Реагенти: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 0,1 моль/л розчин; H_2SO_4 , 2 моль/л розчин.

Аліквотну частину аналізованого розчину (25 мл) щавлевої кислоти переносять у колбу для титрування, додають 10 мл розчину H_2SO_4 (2 моль/л), нагрівають до температури 60 °С (не даючи закипіти) і титрують повільно з бюретки по краплях перманганатом калію до появи блідо-рожевого забарвлення,

що не зникає. Титрування повторюють 3 рази, зі збіжних результатів беруть середнє значення.

Результати аналізу

№	V _{KMnO₄} , мл
1	
2	
3	

C_{H₂C₂O₄} =

$$V_{\text{KMnO}_4 (\text{серед.})} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} =$$

V_{H₂C₂O₄} =

Молярну концентрацію еквівалента KMnO₄ розраховують за формулою:

$$C_{\text{KMnO}_4} = \frac{V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{KMnO}_4 (\text{серед.})}},$$

де C_{KMnO₄} – молярна концентрація еквівалента перманганату калію [н]; V_{H₂C₂O₄} – об'єм аліквотної частини розчину щавлевої кислоти [мл]; C_{H₂C₂O₄} – молярна концентрація еквівалента стандартного розчину щавлевої кислоти [н]; V_{KMnO₄} (серед.) – середній об'єм розчину KMnO₄, витраченого на титрування [мл].

5.2. Перманганатометричне визначення заліза (II)

Перманганатометричне визначення заліза(II) має велике практичне значення для його визначення в сплавах, рудах, металах, солях, силікатах. Метод заснований на реакції:



(перевірте коефіцієнти реакції методом електронно-іонного балансу)

Методика визначення заліза (II)

Реагенти: KMnO₄, стандартизований розчин; H₂SO₄, 2 моль/л розчин.

Розчин, який містить залізо(II), що знаходиться в мірній колбі, доводять до мітки дистильованою водою і ретельно перемішують. Аліквотну частину отриманого розчину (V_{Fe²⁺} = 10 мл) переносять у колбу для титрування, додають 5 мл розчину H₂SO₄ (2 моль/л) і титрують повільно із бюретки по краплях стандартизованим розчином перманганату калію до появи ярко-рожевого забарвлення, що не зникає. Титрування повторюють три рази, зі збіжних результатів беруть середнє значення.

Результати аналізу

№	V _{KMnO₄} , мл
1	
2	
3	

$$C_{KMnO_4} =$$

$$V_{\text{м.колби}} =$$

$$V_{Fe^{2+}} =$$

$$V_{KMnO_4 \text{ (серед.)}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} =$$

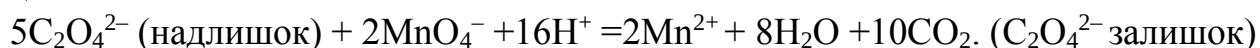
Вміст заліза(II) визначають за формулою:

$$Q_{Fe^{2+}} = \frac{V_{KMnO_4 \text{ (серед.)}} \cdot C_{KMnO_4} \cdot M_{eFe^{2+}} \cdot V_{\text{м.колби}}}{V_{Fe^{2+}} \cdot 1000},$$

де $Q_{Fe^{2+}}$ – вміст заліза(II) в аналізованому розчині [г]; $V_{KMnO_4 \text{ (серед.)}}$ – середній об'єм розчину перманганату калію, витраченого на титрування [мл]; N_{KMnO_4} – молярна концентрація еквівалента стандартизованого розчину перманганату калію [н]; $M_{eFe^{2+}}$ – молярна маса еквівалента заліза(II); $V_{\text{м.колби}}$ – об'єм мірної колби [мл]; $V_{Fe^{2+}}$ – об'єм аліквотної частини розчину заліза(II) [мл].

5.3. Біоаналітика: Перманганатометричне визначення окиснюваності технологічної води

Окиснюваність води – кількість окиснювача (або еквівалентна кількість кисню), що витрачена на окиснювання домішок, що в ній містяться. Окиснюваність характеризує забруднення води органічними домішками, а також сульфітами, сульфідами, хлоридами та нітритами і виражається у мг кисню, що витрачається на окиснення 1 л води. Визначення окиснюваності ґрунтується на перманганатометричному окисненні відновників, що знаходяться у воді в кислому середовищі. В аналізовану воду вносять надлишок перманганату калію. Для врахування кількості $KMnO_4$, витраченого на окиснення домішок, які містяться у воді, до реакційної суміші вносять таку ж кількість щавлевої кислоти. Щавлева кислота взаємодіє із залишком $KMnO_4$:



Залишок щавлевої кислоти титрують розчином перманганату калію та за результатами титрування обчислюють окиснюваність води.

Посуд, реagentи: Бюретка місткістю 25 мл. Піпетки Мора місткістю 10 та 100 мл – по 1 шт. Мірна колба місткістю 100 мл. Термостійка конічна колба для титрування місткістю 250 мл. Мірний циліндр місткістю 10 мл. Хімічна склянка місткістю 100 мл. Лійка діаметром 3 см. Годинникове скло. Стандартний розчин

щавлевої кислот, $C_{1/2H_2C_2O_4} = 0,01$ моль-екв/л. Титрований розчин перманганату калію, $C_{1/5KMnO_4} = 0,01$ моль-екв/л. Розчин сульфатної кислоти, $C_{1/2H_2SO_4} = 2$ моль-екв/л.

Хід роботи

Бюретку заповнюють розчином перманганату калію з титром, встановленим за щавлевою кислотою. До конічної колби для титрування піпеткою вносять 100 мл аналізованої води, додають 5 мл розчину сульфатної кислоти та 10 мл розчину перманганату калію з бюретки. Накривають колбу годинниковим склом, нагрівають до кипіння і кип'ятять 10 хв. До гарячого розчину додають 10 мл розчину щавлевої кислоти, суміш перемішують. Безбарвний гарячий розчин титрують розчином $KMnO_4$ до появи блідо-рожевого забарвлення від однієї краплі титранту. Витрачена на титрування кількість $KMnO_4$ дорівнює його кількості, що витрачена на окиснення домішок, що містяться у воді. Окиснюваність води (О, мг О/ л) обчислюють за формулою:

$$O = V_{KMnO_4} \cdot C_{1/5KMnO_4} \cdot 8 \cdot 1000 / V_{H_2O},$$

де V_{KMnO_4} – об'єм титранту, витрачений на титрування, мл; $C_{1/5KMnO_4}$ – концентрація титранту, моль/л; 8 – атомна маса оксигена, еквівалентна 1 мл розчину $KMnO_4$ з концентрацією еквіваленту 1 моль-екв/л; V_{H_2O} – об'єм проби води, мл. Окиснюваність води у виробництві алкогольних і безалкогольних напоїв не повинна перевищувати 3 мг О/л або 12 мг $KMnO_4$ /л

5.4. Біоаналітика: Перманганатометричне визначення вітаміну Р у чаї – чорному та зеленому

Рутин здатний окислюватися перманганатом калію, як індикатор застосовується індигокармін, який входить у реакцію з перманганатом калію після того, як окислиться весь рутин. Експериментально встановлено, що 1 мл 0,1 н розчину перманганату калію окислює 6,4 мкг рутину.

Реактиви та обладнання: Чай: чорний та зелений, індигокармін, 0,05 н розчин перманганату калію. Ваги різновиди, конічні колби, мікробюретки, мірні циліндри на 50 мл, піпетки на 10 мл, крапельні піпетки.

Хід роботи

До 100 мг чаю чорного та окремо зеленого доливають 50 мл гарячої дистильованої води та проводять екстракцію протягом 5 хвилин. 10 мл екстракту чорного та зеленого чаю поміщають у конічні колби, додають по 10 мл дистильованої води та 5 крапель індигокарміну, вміст колб забарвлюється у

синій колір. Титрують з мікrobюретки 0,05 н розчином перманганату калію до появи стійкого жовтого забарвлення.

Визначають процентний вміст вітаміну Р у чаї за формулою:

$$W = 3,2 \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot V_K \cdot 100 / V_{\text{ал}} \cdot m \cdot 1000,$$

де W – вміст вітаміну Р у чаї (%), 3,2 – стандартний перерахунковий коефіцієнт; V_{KMnO_4} – об'єм 0,05 н розчину перманганату калію (мл); V_K – об'єм, в якому розчинена взята для аналізу наважка (мл); 100 – загальна кількість речовини для розрахунку процентного вмісту (г); $V_{\text{ал}}$ – об'єм розчину, взятий для титрування (мл); m – наважка (мг); 1000 – переведення мікрограмів в міліграми.

Порівнюють вміст вітаміну Р у чорному та зеленому чаї.

Перелік питань до лабораторного заняття 5

1. Метод окисно-відновного титрування.
2. Назвіть основні методи окислювально-відновного титрування.
3. Як визначають точку еквівалентності при окислювально-відновному титруванні?
4. Які вимоги пред'являються до реакцій, використовуваних у редоксметричному титруванні?
5. Дайте характеристику перманганатометрії.
6. Умови перманганатометричного титрування.
7. Яку масу руди, що містить 60 % Fe_2O_3 , варто взяти для аналізу, щоб після відповідної обробки на титрування отриманої солі Fe^{2+} витратити 20,00 мл 0,1 н розчину KMnO_4 ?

ОСАДЖУВАЛЬНЕ ТИТРУВАННЯ

В основу методів осаджувального титрування покладені реакції важкорозчинних сполук. Таких реакцій існує велика кількість, але тільки деякі з них можна використовувати в титриметричному аналізі. Це пояснюється тим, що утворення важкорозчинного осаду утруднює спостереження за зміною забарвлення індикаторів, осади утворюються повільно, особливо при досягненні к. т. т. Крім цього, осади здібні адсорбувати своєю поверхнею іони, які присутні в розчині, що аналізується.

Кінець титрування у методах осаджувального титрування можливо фіксувати за допомогою індикаторів або без них. Якщо індикатор не застосовують, то титрують до закінчення утворення осаду (або помутніння) в місці падіння краплі титранту. Слід визначити, що в цих методах немає загальних індикаторів; в кожному випадку вибирають індикатор в залежності від реакції, умов її проведення та порядку титрування.

Важливими умовами використання реакцій утворення важкорозчинних осадів є такі:

1. осад повинен бути практично нерозчинним;
2. осадження важкорозчинної сполуки повинно проходити достатньо швидко; утворення пересичених розчинів небажано;
3. результати титрування не повинні викривлятися явищем співосадження;
4. можливість фіксування кінцевої точки титрування (к. т. т.).

Назва методів осаджувального титрування виникає від назви робочих розчинів, які використовують. К ним відносяться аргентометрія, тіоціанатометрія (роданометрія), меркуро- і меркуриметрія.

АРГЕНТОМЕТРІЯ

Метод аргентометричного титрування ґрунтується на реакціях утворення важко-розчинних сполук срібла: $\text{Ag}^+ + \text{X}^- \rightleftharpoons \text{AgX} \downarrow$, де X галогенід- або тіоціанат-іони, і широко використовуються для їх визначення, особливо при аналізі природних і технічних вод. В залежності від природи індикатора, який застосовують, методи аргентометрії поділяються на способи Мора, Фаянса і Фольгарда.

Спосіб Мора. Ідея визначення хлоридів прямим та іонів срібла зворотнім титруванням основана на утворенні в к. т. т. цегляно-червоного осаду хромату срібла. Точну концентрацію робочого розчину AgNO_3 встановлюють

титруванням первинного стандартного розчину NaCl з індикатором – насиченим розчином хромату калію.

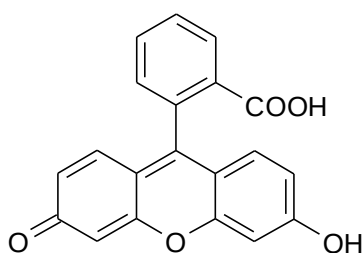
Спосіб Мора неможна застосовувати у присутності аніонів, які реагують в нейтральному середовищі з іонами срібла (наприклад, карбонатів, фосфатів, сульфатів, сульфідів, ціанідів та ін.), а також в присутності іонів, які реагують з хромат-іонами (барію, свинцю та ін.).

Визначення хлоридів виконують при рН 6,6–10,0. В присутності вільної кислоти червоний осад хромату срібла розчиняється, що заважає встановленню к. т. т. Заважають також солі алюмінію та заліза, які внаслідок гідролізу надають розчину кислу реакцію. Заважають фіксуванню к. т. т. забарвлені іони нікелю, міді, кобальту.

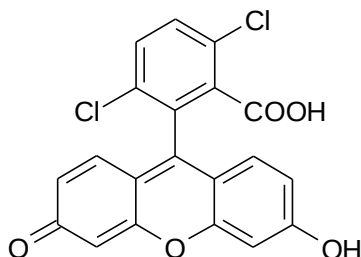
Спосіб Фаянса. Цей спосіб ґрунтується на використанні адсорбційних індикаторів – сполук, аніони яких мають різний колір в розчині та на поверхні осаду. В основу визначення покладені колоїдні властивості осадів галогенідів срібла, які утворюються за реакцією: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{AgCl}\downarrow$. При цьому утворюється колоїдна частинка важкорозчинного галогеніду срібла, яка володіє дуже високою адсорбційною здібністю. Однак в першу чергу вона адсорбує ті іони, з яких сама складається. До точки стехіометричності в розчині буде надлишок хлорид-іонів, тому колоїдна частинка хлориду срібла буде адсорбувати хлорид-іони і здобуде негативний заряд: $[(\text{AgCl})_n \cdot m\text{Cl}^-]^-$. В точці стехіометричності колоїдна частинка втрачає заряд: $[(\text{AgCl})_n]$. Це так звана ізоелектрична точка. Одна-дві краплини надлишку нітрату срібла призводять до надлишку в розчині іонів срібла, які колоїдна частинка і адсорбує на своїй поверхні, здобуваючи позитивний заряд: $[(\text{AgCl})_n \cdot m\text{Ag}^+]^+$. Тепер позитивний заряд дозволяє колоїдній частинці адсорбувати аніон барвника на своїй поверхні, яка забарвлюється при цьому в певний колір.

Адсорбційні індикатори

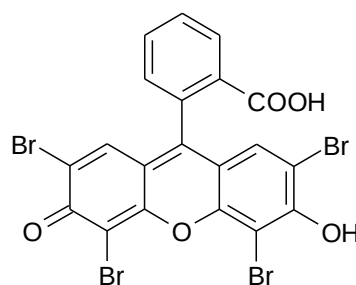
Як індикатори використовують флуоресцеїн (I), 3,6-дихлорфлуоресцеїн(II) і еозин(III):



I – ФЛУОРЕСЦЕЇН



II-3,6-ДИХЛОРФЛУОРЕСЦЕЇН



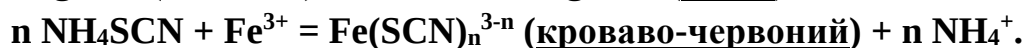
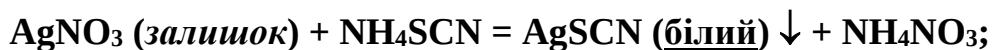
III – ЕОЗИН

Титрування з флуоресцеїном треба проводити у нейтральному середовищі. При збільшенні кислотності концентрація аніонів флуоресцеїну стає настільки незначною, що вони не адсорбуються на поверхні осаду. Присутність вільного лугу заважає визначенню, внаслідок утворення бурого осаду оксиду срібла. Дихлорфлуоресцеїн є більш сильною кислотою ($pK=4$), ніж флуоресцеїн ($pK=8$), що дає можливість визначати хлориди у присутності солей алюмінію, заліза, цинку. Титруванню заважають усі іони, які перелічено при застосуванні способу Мора, за винятком Ba^{2+} і Pb^{2+} .

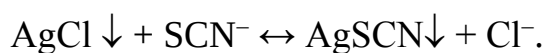
Флуоресцеїном та дихлорфлуоресцеїном можна також користуватись для визначення бромідів, йодидів та тіоціанатів. Але у цьому випадку краще користуватись еозином ($pK=2$), так як цей індикатор дає більш різкий перехід забарвлення і може застосовуватись у більш широкому інтервалі концентрацій іонів водню ($pH\ 3-10$).

Примітка: Титрування має проводитись при розсіяному освітленні, тому що при прямому сонячному світлі осад хлориду срібла швидко темніє і к. т. т. визначається нечітко. Належить додавати як можна меншу кількість адсорбційного індикатора, інакше в розчині залишиться багато неадсорбованого індикатора і тому зміна кольору буде значно менш різкою.

Спосіб Фольгарда. Цей метод ґрунтується на титруванні іонів срібла стандартним розчином тіоціанату калію або амонію у присутності іонів заліза(III) як індикатора. Для визначення хлоридів, бромидів, ціанидів, карбонатів, хроматів, фосфатів, сульфідів користуються зворотнім титруванням. К розчину, що аналізують, додають надлишок робочого стандартного розчину нітрату срібла, а потім залишок іонів срібла титрують тіоціанатом калію (або натрію чи амонію). Після досягнення точки стехіометричності з'являється надлишок тіоціанат-іонів, якій утворює з іонами індикатора сполуку криваво-червоного кольору. Рівняння хімічних реакцій при цьому будуть такі:



При титруванні залишку іонів срібла у присутності осаду $AgCl$ виникають деякі утруднення. Порівняння значень констант розчинності хлориду та тіоціанату срібла ($K^s_{AgCl} = 10^{-10}$ і $K^s_{AgSCN} = 10^{-12}$) показує, що розчинність тіоціанату срібла менша, тому надлишок тіоціанат-іонів може дуже повільно реагувати з осадом хлориду срібла:



В кінці титрування деякий надлишок тіоціанатів утворює забарвлений комплекс з іонами заліза(3+). Це забарвлення не є стійким і зникає при струшуванні, оскільки осад тіоціанату срібла містить, зазвичай, деяку кількість адсорбованих іонів срібла. Одночасно може проходити вказана вище реакція, що утруднює точне встановлення к. т. т. Щоб запобігти похибкам, можна попередньо відфільтрувати осад хлориду срібла, а потім аналізувати фільтрат. Значно простіший наступний засіб: перед титруванням до розчину додають 1-2 мл CCl_4 (чотирьоххлористий вуглець) або CHCl_3 (хлороформ). Ці важкі органічні розчинники, що не змішуються з водою, змочують поверхню осаду AgCl та заважають взаємодії осаду з тіоціанат-іонами.

Титрування за Фольгардом не можна проводити у присутності катіонів, які осаджуються тіоціанатами (Cu^{2+} , Hg^{2+} та інші), а також сполук, які спроможні окислювати іони CNS^- . Титр тіоціанатів встановлюють за стандартним розчином нітрату срібла.

ГРАВІМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ

Сутність гравіметричного аналізу складається в точному визначенні маси речовини, яку виділяють в хімічно чистому вигляді або у вигляді речовини точно відомого складу. В гравіметричному аналізі розрізняють методи відгонки та методи осадження.

В гравіметричних методах відгонки компонент, якій визначають, виділяють з проби і кількісно відганяють у вигляді леткої сполуки. При цьому можна визначати:

1) масу речовини, що відганяють (наприклад, масу CO_2 в CaCO_3 , після поглинання CO_2 трубкою з NaOH) – прямий метод відгонки;

2) масу речовини, що залишилась після відгонки леткої сполуки (масу компонента знаходять за різницею між масами проби до та після відгонки) – непрямий метод відгонки (наприклад, визначення кристалізаційної води).

Гравіметричні методи осадження засновані на виділенні із системи певного елемента у вигляді важкорозчинної сполуки точно відомого складу (осаджувана форма), яку після фільтрування, промивання, висушування або прожарювання зважують (вагова форма).

Вимоги до осаджувальної та гравіметричної форм

№	Осаджувальна форма	Гравіметрична форма
1	Осад повинен бути практично нерозчинним ($DP \leq 10^{-8}$)	Склад вагової форми повинен точно відповідати хімічній формулі
2	Осад повинен займати певний обсяг	Гравіметрична форма має бути хімічно стійкою, не реагувати з киснем, вуглекислим газом та водою
3	Осад повинен швидко фільтруватися, добре промиватися, мало забруднюватися – тобто бажано бути кристалічним	Зручно, щоб вміст визначуваного елемента у ваговій формі був як можна меншим

Основними етапами гравіметричного аналізу вважають:

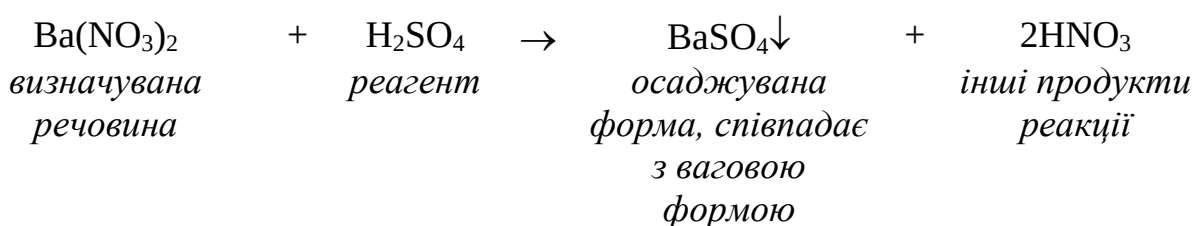
1. *Зважування*: маса наважки залежить від вмісту компонента, який визначається, та структури осаду.

Залежність маси вагової форми від характеру осаду

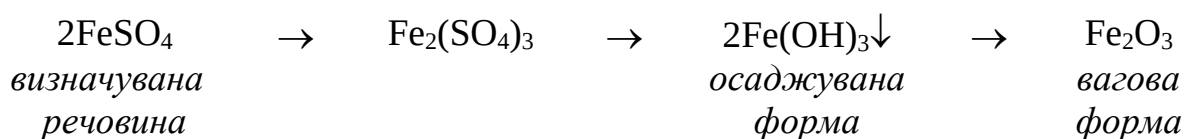
Структура осаду	Маса вагової форми, г
Аморфний легкий	0,07...0,10
Кристалічний легкий	0,10...0,30
Кристалічний важкий	0,30...0,50

Через те, що осаджувана форма відрізняється за масою від вихідної наважки, необхідно робити розрахунок наважки аналізованого матеріалу.

Розрахунок ведуть за рівнянням реакції:



У випадку, коли склад осаджуваної форми і гравіметричної форми відрізняються, розрахунок ведуть за схемою перетворення, наприклад:



У випадку виконання серії однотипних аналізів використовують **гравіметричний фактор (F)** – відношення молярних мас визначуваної

речовини і вагової форми (із урахуванням коефіцієнтів у рівнянні реакції чи схемі перетворення):

$$F = \frac{2 \cdot M(\text{FeSO}_4)}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$$

За масою гравіметричної форми $m(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ можна обчислити масу аналізованої речовини:

- для аморфних осадів маса визначуваної речовини $m = \frac{0,1 \cdot F \cdot 100}{W}$;
- для кристалічних осадів $m = \frac{0,5 \cdot F \cdot 100}{W}$,

де m – маса наважки речовини, г; F – гравіметричний фактор; W – приблизний склад визначаємої речовини, %.

Спочатку на технічних терезах відважують необхідну масу речовини з точністю $\pm 0,01$ г, яку потім уточнюють на аналітичних терезах (з точністю до $1 \cdot 10^{-4}$ г).

2. Розчинення наважки

3. Осадження

Правильність і точність аналізу залежать від раціонального вибору осаджуваної форми, осаджувача, вагової форми й умов осадження (концентрації розчинів, кислотності, температури, іонного складу системи тощо). Всі зазначені фактори впливають на повноту осадження й чистоту осаду, що виділяється. В аналітичній практиці в залежності від природи речовин та умов осадження можна отримати кристалічні та аморфні осадки. В гравіметрії перевагу віддають кристалічним осадкам, так як вони швидко фільтруються, мало забруднюються, добре промиваються та не утворюють колоїдних розчинів.

Кристалічні осадки слід виділяти з розведених гарячих розчинів при перемішуванні. Кристалічні осадки, як правило, відстоюються в матковому розчині протягом 4–24 год., аморфні – не відстоюються. Для деяких аморфних осадків виділення рекомендується проводити при високому перенасиченні (швидке зливання нагрітих концентрованих розчинів), з негайним наступним розведенням системи з осадом водою для зменшення адсорбції домішок.

Подальша обробка осадків зводиться до:

4. Фільтрування осаду
5. Промивання осаду
6. Переводу осаду в потрібну вагову форму шляхом висушування в сушильній шафі ($t = 110 \text{ }^\circ\text{C} \div 120 \text{ }^\circ\text{C}$) або прожарювання в муфельній печі ($t = 800 \text{ }^\circ\text{C}$).

ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ

Потенціометричний аналіз належить до електрохімічних методів аналізу. Метод заснований на вимірюванні різниці потенціалів між індикаторним та стандартним електродами, які занурюють в досліджуваний розчин. Потенціал індикаторного електроду залежить від концентрації речовини в розчині, співвідношення редокс-пар, їх природи та температури. Індикаторні електроди можуть бути скляними, іон-селективними мембранними та металевими. 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:

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

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

Потенціометрія існує в двох варіантах використання:

– **пряма потенціометрія** – використовується для кількісного визначення речовин за прямим вимірюванням потенціалу індикаторного електроду, частіш всього іоноселективного (визначення pH, pNa, pCl).

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

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

Тип реакції	Індикаторний електрод
Нейтралізація	Скляний
Осадження	Срібний
Комплексоутворення	Платиновий
Окислення-відновлення	Металеві, оборотні по іону металу

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6

Потенціометричний метод аналізу

Мета: визначити рН розчинів сильних та слабких кислот та основ; визначити концентрацію та вміст оцтової кислоти потенціометричним титруванням.

6.1. Пряме потенціометричне визначення рН кислот та основ

Реактиви і прилади: йономір ЕВ-74; скляний електрод; хімічні стакани; й розчини NaOH (0,1 моль/л), NH₄OH (0,1 моль/л), HCl (0,1 моль/л), CH₃COOH (0,1 моль/л).

В ряд хімічних стаканів поміщають 0,1 М розчини сильних та слабких кислот та основ NaOH, NH₄OH, HCl, CH₃COOH та вимірюють їх рН. Порівнюють експериментальні значення рН з теоретично розрахованими.

Розчин кислоти або основи	Формула для розрахунків рН _{теор.}	рН _{теор.}	рН _{експ.}
NH ₄ OH (0,1 моль/л)			
NaOH (0,1 моль/л)			
CH ₃ COOH (0,1 моль/л)			
HCl (0,1 моль/л)			

6.2. Потенціометричне визначення оцтової кислоти

У методі потенціометричного титрування точку еквівалентності визначають графічно за кривою титрування, яку будують у координатах рН = f(V_{р-ну}). Оцтова кислота – слабка ($K_d = 1,74 \cdot 10^{-5}$), на кривій титрування виходить один стрибок.

Методика визначення

Реактиви і прилади: йономір ЕВ-74; скляний електрод; склянка для титрування ємністю 50 мл; бюретка на 20–25 мл; магнітна мішалка; робочий розчин КОН, 0,1 моль/л.

Розчин, отриманий в колбі місткістю 50 мл (V_{колби}), доводять до мітки дистильованою водою. Беруть аліквотний об'єм розчину (5 мл) для аналізу та вносять його у стаканчик для титрування. В останній опускають скляний і хлоридсрібний електроди, додають дистильовану воду до об'єму ≈ 25 мл і титрують 0,1 моль/л розчином КОН, додаючи щораз по 0,5 мл. Записують у

нижче наведену таблицю об'єм і одержуване значення рН, яке реєструє йонімір. За даними титрування будують графік у координатах $\text{pH} = f(V_{\text{KOH}})$. За отриманою кривою титрування графічним шляхом знаходять точку еквівалентності та визначають об'єм розчину гідроксиду калію (V_{KOH}), що пішов на титрування.

Результати аналізу:

$V_{\text{KOH}},$ мл	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0
pH															

$V_{\text{KOH}},$ мл	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10
pH						

Вміст оцтової кислоти обчислюють за формулою:

$$Q_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{C_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}} \cdot M_{\text{eCH}_3\text{COOH}} \cdot V_{\text{м.колби}}}{V_{\text{ал.}} \cdot 1000},$$

де $Q_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ – вміст оцтової кислоти, [г]; C_{KOH} – молярна концентрація еквівалента розчину гідроксиду калію, [н]; V_{KOH} – об'єм розчину гідроксиду калію, витраченого на титрування аналізованої проби води, [мл]; $M_{\text{eCH}_3\text{COOH}}$ – молярна маса еквівалента оцтової кислоти; $V_{\text{м.колби}}$ – об'єм мірної колби [мл]; $V_{\text{ал.}}$ – об'єм аліквотної частини аналізованого розчину [мл].

Перелік питань до лабораторного заняття 6

1. Чим відрізняються інструментальні методи від хімічних методів?
2. Які прилади використовують у потенціометрії?
3. Яким способом визначають точку еквівалентності в методі потенціометричного титрування?
4. Яка величина вимірюється в потенціометричних методах?
5. Як зв'язана концентрація речовини з потенціалом окислювально-відновної пари?
6. Як проводиться пряме потенціометричне титрування?
7. Які електроди використовуються в потенціометрії?
8. Чим відрізняються індикаторні електроди від електродів порівняння (або стандартних)?
9. Які реакції можуть бути використані в потенціометричному титруванні?
10. Які електроди називаються іонселективними? Назвіть приклади.

СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ

Колориметричні, фотоколориметричні та спектрофотометричні методи аналізу засновані на вимірюванні інтенсивності пучка світла, який пройшов крізь забарвлений розчин. В колориметрії та фотоколориметрії світловий пучок – поліхроматичний, в спектрофотометрії – монохроматичний (світло певної довжини хвилі). При проходженні крізь забарвлений розчин монохроматичного пучка світла (I_0), частина його поглинається I_n (якщо розчин прозорий, не містить осаду, то світло не розсіюється і $I_p = 0$), а частина проходить крізь розчин (I), при цьому інтенсивність світла зменшується в I_0/I раз. Логарифм відношення початкової інтенсивності пучка світла до інтенсивності пучка світла, що пройшов крізь усю товщину l забарвленого розчину, називається оптичною густиною (інтенсивність забарвлення) $A = \lg I_0/I$.

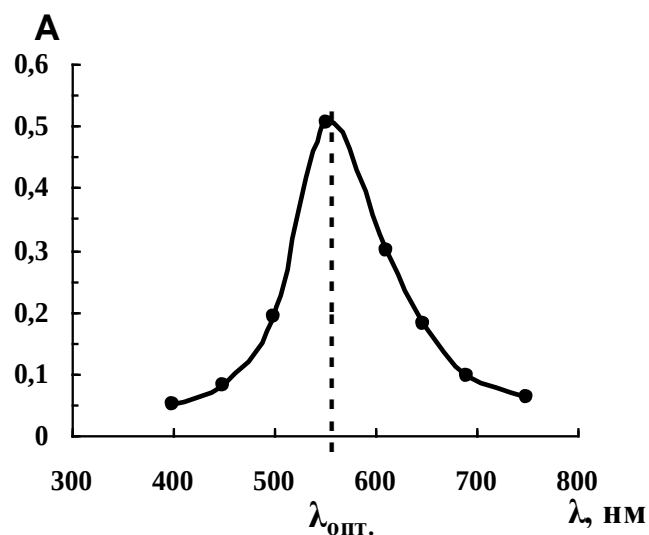
Залежність оптичної густини (A) забарвленого розчину від концентрації речовини (C , моль/л) та товщини поглинаючого шару (l , см) **виражається основним законом світлопоглинання Бугера-Ламберта-Бера:**

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

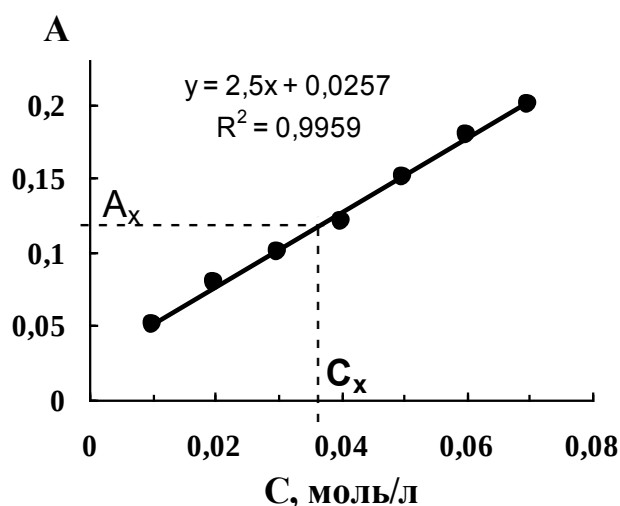
де ε – молярний коефіцієнт світлопоглинання, величина якого постійна для кожної речовини і залежить від її природи, температури та довжини хвилі монохроматичного світла. Молярним коефіцієнтом світлопоглинання називають оптичну густина розчину з концентрацією 1 моль/л при товщині шару 1 см. Чим більше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

Для спектрофотометричного визначення потрібно:

- вибрати реагент для утворення забарвленої сполуки. Потрібно, щоб продукт реакції мав сталий 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 товщину кювети так, щоб значення A не перевищували $0,5 \div 0,6$.
- вибрати довжину хвилі $\lambda_{\text{опт}}$ або номер світофільтру. Для цього будують спектри поглинання, які характеризують розподіл поглинальної здатності розчину залежно від довжини хвилі $A = f(\lambda)$.



Поглинання світла вимірюють на фотоелектроколориметрах або спектрофотометрах. Кількісне визначення проводять за методом градуувального графіку. Для цього 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 відносно розчину зрівняння. В якості розчинів порівняння використовують дистильовану воду (якщо всі реагенти не мають кольору) або розчин, який містить всі реагенти крім досліджуваного. Будують градуувальний графік в координатах $A=f(C)$ та за графіком визначають концентрацію досліджуваного розчину C_x .



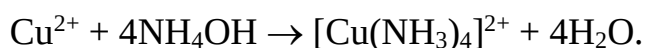
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7

Спектрофотометричний метод аналізу

Мета: ознайомитися з теорією та практикою спектрофотометричного методу аналізу. Визначити вміст купрума(II) в розчині.

7.1. Фотометричне визначення купрума (II) в розчині

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



Методика визначення

Прилади і реактиви: фотоколориметри – ФЭК–56М, ФЭК–60 або КФК; сульфат міді, стандартний розчин 0,5 мг/мл (готують розчиненням 1,9647 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ у мірній колбі місткістю 1 л з додаванням 5 мл конц. H_2SO_4); водний розчин аміаку, 1:1.

Для побудови градуйованого графіку в ряд мірних колб місткістю 100 мл вміщують 1,0 – 2,0 – 3,0 – 4,0 – 5,0 мл стандартного розчину сульфату міді, нейтралізують розчином аміаку до появи слабкого помутніння, потім додають по 30 мл розчину аміаку, доводять до мітки та перемішують. Вимірюють оптичну густину розчинів відносно води в кюветах з $l = 5$ см. За результатами вимірювань будують градуйований графік у координатах: оптична густина (A) – концентрація міді(II) ($C_{\text{Cu}^{2+}}$, мг/мл).

Результати аналізу

№ колби	V_i , мл	$C_{\text{Cu}^{2+}}$, мг/мл	A
1			
2			
3			
4			
5			
Задача		$C_x =$	$A_x =$

Досліджуваний розчин аналізують згідно з методикою, наведеною вище. Концентрацію міді(II) визначають графічним шляхом, та розраховують масу міді(II) за формулою:

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

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

7.2. Біоаналітика: Кількісне спектрофотометричне визначення загального білка сироватки крові за біуретовою реакцією

Білки сироватки крові при взаємодії із сірчаною кислотою міддю в лужному середовищі утворюють за рахунок своїх пептидних зв'язків комплексні сполуки з іонами міді фіолетового кольору. Інтенсивність забарвлення розчину знаходиться у прямій залежності від концентрації в ньому білка.

Реактиви та обладнання:

Сироватка крові; біуретовий реактив, робочий розчин, приготований з основного розчину; хлористий натрій, 0,9 % розчин, стандартний розчин альбуміну (з людської або бичачої сироватки), 10 % в 0,9 % розчині хлористого натрію. 1 мл розчину містить 0,1 г білка. піпетки, фотоелектроколориметр, штатив з пробірками.

Хід роботи

До 0,1 мл сироватки крові додають 5,0 мл робочого розчину біуретового реактиву, змішують, уникаючи утворення піни. Через 30-хвилин (і не пізніше, ніж через годину) вимірюють оптичну густину розчину на ФЕК в кюветі з товщиною шару 1 см при довжині хвиль 540–560 нм (зелений світлофільтр) проти контрольного розчину. Контрольний розчин: до 0,1 мл 0,9 % розчину хлористого натрію додають 5 мл робочого розчину біуретового реактиву. Далі обробляють як дослід.

Розрахунок ведуть по калібрувальному графіку. Для його побудови зі стандартного 10 % розчину альбуміну готують робочі стандартні розчини, як зазначено у таблиці.

Таблиця

Склад сумішей для побудови калібрувального графіка

№ п/п	Стандартний розчин білка (мл)	0,9 % розчин хлористого натрію (мл)	Вміст білка у пробі (г)	Концентрація білка (%)	Оптична густина
1	0,4	0,6	0,04	4	
2	0,6	0,4	0,06	6	
3	0,8	0,2	0,08	8	
4	1,0	-	0,10	10	

З кожного розведення беруть по 0,1 мл робочого розчину і додають по 5 мл робочого біуретового реактиву; через 30–60 хвилин вимірюють оптичну густину на ФЕК, як і у досліді, проти контрольного розчину. За отриманими даними будують калібрувальний графік. Норма – 6,5–8,5 % білка.

Примітка. Вміст білка у стандартному розчині має бути не менше 7 %. При вмісті білка в сироватці більше 10 % сироватку розводять фізіологічним розчином, а результати множать на коефіцієнт розведення.

Перелік питань до лабораторного заняття 8

1. Теоретичні основи спектральних методів аналізу.
2. Способи визначення концентрації в спектрофотометрії: метод градуювального графіку; метод стандартних добавок; метод стандартних зразків та ін.
3. Повний електромагнітний спектр і природа випромінювання. Основні характеристики (хвильові та енергетичні параметри випромінювання).
4. Області оптичної спектроскопії. Основні елементи (вузли) спектральної апаратури для реєстрації оптичних спектрів.
5. Спектрофотометрія. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Графічна форма закону Бера.
6. Молярний коефіцієнт світлопоглинання та його фізичний зміст.
7. Реакції, які використовуються в фотометрії. Вибір оптимальних умов їх проведення.
8. Укажіть нижню межу робочих концентрацій в УФ- і видимій спектроскопії. Чим вона обумовлена?
9. Які прилади використовуються у видимій спектроскопії?
10. На чому засноване визначення міді(II) фотометричним методом?
11. Який графік будується у фотометрії для визначення концентрації?

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Зінчук В. К., Гута О. М. Хімічні методи якісного аналізу: навч. посібник. – Львів : Вид. центр ЛНУ імені Івана Франка, 2006. – 152 с.
2. 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.
3. Болотов В. В., Свечнікова О. С., Голік М. В. та ін. Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз: навчальний конспект лекцій / Под ред. проф. В. В. Болотова. – Вінниця: Нова книга, 2011. – 424 с.
4. Болотов В. В. Аналітична хімія: навч. посібник для студ. вузів. – Нац. фармацевт. ун-т. Харків: Оригінал, 2004. – 479 с.
5. Базель Я. Р., Воронич О. Г., Кормош Ж. О. Практичний курс аналітичної хімії. Навч. посібник. Ч. 1 / Волинський ун-т ім. Лесі Українки, Ужг. нац. ун-т. – Луцьк : Вежа, 2004. – 256 с.
6. Болотов В. В., Сич Ю. В., Свечникова О. М. та ін. Практикум з аналітичної хімії: навч. посібник для студ. вузів / Нац. фармацевт. ун-т. Харків : Золоті сторінки, 2003. – 239 с.
7. Циганок Л. П., Бубель Т. О., Вишнікін А. Б., Вашкевич О. Ю. Аналітична хімія. Хімічні методи аналізу: навчальний посібник /За ред. проф. Л. П. Циганок. – Дніпропетровськ: ДНУ ім. О. Гончара, 2014. – 252 с.
8. Рева Т. Д., Чихало О. М., Зайцева Г. М. та ін. Аналітична хімія. Якісний аналіз: навчально-методичний посібник (ВНЗ III—IV р. а.) – Всеукраїнське спеціалізоване видавництво «Медицина», 2017. – 280 с.
9. Кичкирук О. Ю., Шляніна А. В., Кусяк Н. В. Аналітична хімія: навчальний посібник – Житомир: Вид-во ЖДУ імені Івана Франка, 2022. – 242 с.
10. Кичкирук О. Ю. Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз. Курс лекцій для студентів природничих факультетів. – Житомир: Вид-во ЖДУ імені Івана Франка, 2018. – 160 с.
11. Болотов В. В., Жукова Т. В., Микитенко Е. Е. и др. Аналитическая химия в схемах и таблицах: справочник для студентов фарм. Вузов. / под редакцией В.В. Болотова. – Харків: Изд-во НФАУ: Золотые страницы, 2002 – 172 с.
12. Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler, Stanley R. Crouch. Fundamentals of Analytical Chemistry 9th Edition.- Cengage Learning, 2013. – 1072 p.
13. Луцевич Д. Д., Мороз А. С., Грибальська О. В., Огурцов В. В. Аналітична хімія. – Київ, 2003.
14. Базель Я. Р., Кормош Ж. О., Тирчо Ю. Б. Практикум з аналітичної хімії. – Ужгород, 1999.

Навчальне видання

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

ЕЛЕКТРОННІ МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до лабораторних робіт з дисципліни «Хімія»
для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти
біологічного факультету
спеціальності G21 Біотехнології та біоінженерія

Електронне практичне видання

Укладачі:

Рахлицька Олена Михайлівна
Щербакова Тетяна Михайлівна
Гузенко Олена Михайлівна
Жуковецька Олена Михайлівна

В авторській редакції

Затв. авт. 09.05.2026. Шрифт Times New Roman.
Системні вимоги: операційна система сумісна з програмним забезпеченням
для читання файлів формату PDF.
Обсяг 1,6 МБ. Зам. № 3121.

Видавець:

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
вул. Змієнка Всеволода, буд. 2, м. Одеса, 65082, Україна
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 8592 від 23.03.2026 р.
Тел.: (048) 723 28 39, e-mail: druk@onu.edu.ua