ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД

“ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ”

МІНІСТЕРСТВА ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

О.В. Луганська

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

Методичні вказівки до лабораторних робіт

для студентів ІІ курсу біологічного факультету

спеціальності “Хімія”

Затверджено

вченою радою ЗНУ

Протокол № 10

від 29.05.2023

Запоріжжя

2023

УДК: 546 (076.5)

ББК: Г1я 73

О.В. Луганська Аналітична хімія. Кількісний аналіз: Методичні вказівки до лабораторних робіт для студентів ІІ курсу біологічного факультету спеціальності “Хімія” – Запоріжжя: ЗНУ, 2023. – 69с.

Методичні вказівки містять лабораторні роботи та контрольні запитання і завдання для домашньої підготовки до занять.

Призначені для студентів біологічного факультету спеціальності “Хімія” денної форми навчання.

Рецензент *Н.І. Пономаренко*

Відповідальний за випуск *Л.О. Омельянчик*

**Зміст**

Вступ………………………………………………………….…5

Гравіметричний (ваговий) аналіз……………………………..7

Визначення кристалізаційної води в барій хлориді………...7

Розрахунок об’єму розчину розчинника…………………….8

Розрахунок маси осаджувача…………………………………8

Визначення сульфат-іонів у розчинних сульфатах……….10

Визначення Барію в барій хлориді………………………….12

Визначення Феруму в солях……………………………......13

Визначення Ніколу……………………………………….….15

Визначення Магнію……………………………………….…16

Титриметричний (об’ємний) аналіз……………………......18

Деякі загальні вказівки до титриметричних визначень…..19

Визначення концентрації в титриметричному аналізі…...20

Розрахунки в титриметричному аналізі……………….......22

Способи приготування титрантів…………………………...24

Методи кислотно-основного титрування………………….25

Індикатори методу нейтралізації. Вибір

рН-індикаторів. ……………………………………………...26

Характеристика кривих титрування за методом

кислотно-основного титрування……………………………..27

Приготування приблизно 0,1н розчину натрій

гідроксиду…………………………………………………..…27

Стандартизація розчину гідроксиду за оксалатною

кислотою……………………………………………………...28

Приготування розчину хлоридної кислоти

заданої концентрації та стандартизація його за бурою

(натрій тетраборату декагідратом) ……………………….…29

Визначення концентрації розчину кислоти за розчином

лугу відомої концентрації…………………………………...32

Аналіз суміші натрій гідроксиду та натрій карбонату……32

Аналіз солей амонію………………………………………….34

Визначення хлоридної та борної кислоти у суміші……….35

Визначення ацетатної кислоти………………...……...........36

Визначення карбонатної жорсткості води…………………36

Методи окисно-відновного титрування………………….…38

Перманганатометрія…………………………………….……39

Приготування приблизно 0,1н розчину калій

перманганату……………………………………………...…39

Стандартизація розчину калій перманганату

за оксалатною кислотою…………………………..……......40

Визначення Феруму в солях………………………………..41

Визначення Мангану в рудах……………………………….41

Визначення кількості гідроген пероксиду в розчині……..42

Йодометрія…………………………………………………....43

Стандартизація розчину натрій тіосульфату

за розчином калій біхромату………………………………..44

Йодометричне визначення кислот…………………............45

Титриметричне йодометричне визначення Купруму

в сплавах………………………………………………….......46

Визначення кількості Купруму в розчині………………....46

Дихроматометрія………………………………………….....47

Визначення Феруму в руді…………………........................47

Методи осаджувального титрування…………………........48

Аргентометрія……………………………………………......48

Визначення хлоридів за методом Мора……………….…..49

Комплексонометрія (хелатометрія) …………………........50

Встановлення концентрації трилону Б за магній

сульфатом………………………………………………….....51

Титриметричне визначення загальної твердості води.......51

Комплекснометричне визначення Феруму………………..52

Комплексонометричне визначення Кальцію

та Магнію в суміші………………………….…………….....52

Фізико-хімічні методи аналізу………………………..…….54

Спектральні (оптичні) методи аналізу……………….…....54

Кількісне визначення методом фотоколометрії………….54

Атомно-абсорбційний метод аналізу……...……....….......57

Електрохімічні методи аналізу………………………....….60

Визначення вмісту кислот або основ методом

потенціо-метричного титрування…………………………61

Хроматографічний аналіз………………………………..….62

Кількісне визначення вмісту Купруму (ІІ) в розчині

методом іонообмінної хроматографії……………………….62

Застосування методів математичної статистики

в аналітичній хімії……………………………………………..64

Список рекомендованої літератури………………………..68

**Вступ**

Кількісним аналізом називається розділ аналітичної хімії, присвячений методам точного визначення вагових відношень складових частин аналізованої речовини. Кількісному аналізу передує якісний аналіз. Наприклад, якщо методами кількісного аналізу встановлено, що досліджуваний сплав складається з міді та цинку, то методами кількісного аналізу можна точно визначити, скільки саме міститься у цьому сплаві цих металів.

Кількісний аналіз тісно пов'язаний з загальною хімією, хімічною технологією, металургією, виробництвом будівельних матеріалів і рядом інших наук. Розвиток кількісного аналізу в значній мірі було викликано потребами практики – необхідністю досліджувати різні руди, мінерали, а також хімічні сполуки, що отримують у лабораторії. Для розробки методів кількісного аналізу широко використовуються досягнення загальної, органічної та фізичної хімії, як у відношенні до теорії, так і у відношенні до методики експерименту.

В основі будь-якого кількісного дослідження лежать точні вимірювання. Вимірюють вагу й об’єм, а також показники електричних, оптичних, магнітних та інших властивостей речовин.

Основним вимірюванням хімічного методу аналізу є визначення ваги, що виконують за допомогою терезів. Вимірювання ваги часто з’єднується з визначенням об’єму, що здійснюється за допомогою сосудів та приладів.

У відповідності з цим розрізняють 2 методи хімічного аналізу:

- ваговий аналіз;

- об’ємний аналіз.

Особливим видом аналізу є аналіз газів і газових сумішей, тобто газовий аналіз, що виконується також шляхом вимірювання об’єму або ваги.

Окрім хімічних методів, існують фізичні та фізико-хімічні методи аналізу, що відрізняються великою чутливістю і швидкістю виконання аналітичних визначень.

Методи аналізу, що дозволяють визначати склад аналізованої речовини без використання хімічних реакцій (за питомою вагою речовини, за коефіцієнтом заломлення світла тощо) називаються фізичними методами.

Методи аналізу, засновані на вимірюванні фізичних властивостей аналізованої системи (світлопоглинання, електропровідності і т.ін.), що відбувається у результаті певних хімічних реакцій, називається фізико-хімічними методами.

В залежності від кількості взятої для аналізу речовини розрізняють макро-, мікро-, і напівмікрометоди аналізу. Макрометод передбачає роботу з наважками до 1г й об’ємом розчина до 50мл, мікрометод – з кількістю речовин у 100 разів меншими, тобто з наважками до 0,01г й об’ємом розчину до 0,5 мл. Напівмікрометод займає середнє положення. В даних вказівках всі лабораторні роботи виконуються за макрометодом.

**Гравіметричний (ваговий) аналіз**

Гравіметричним аналізом називають метод кількісного хімічного аналізу, в основі якого лежить точне вимірювання маси, що визначає компонент проби, виділений в елементарному вигляді, або у вигляді сполук визначеного складу.

Кількісне визначення того чи іншого компонента речовини, що аналізується, полягає в ряді послідовних операцій: взяття середньої проби, підготовка речовини до аналізу; взяття наважки, її розчинення або сплавлення, тощо.

У підготовленому для аналізу розчині кількісне визначення його компонентів може бути здійснене різними методами (гравіметричним, титриметричним та іншими), кожному з яких властива своя техніка виконання операцій. У гравіметричному аналізі в підготовленому розчині проводять осадження компоненту, який визначається, у вигляді будь-якої малорозчинної сполуки, промивання осаду, висушування або прожарювання його, зважування й розрахунок результатів аналізу.

У проведенні аналізу від відбору середньої проби до розрахунків результатів немає другорядних неважливих деталей. Кожна операція вимагає охайного та ретельного виконання, тільки в такому випадку можна отримати надійні результати.

Визначення кристалізаційної води в барій хлориді

Воду можна визначити прямим або непрямим (посереднім) методами. Прямі методи полягають у поглинанні парів води, що виділяються при нагріванні аналізованої проби з поглиначем. Поглинач зважують до і після поглинання та за збільшенням маси визначають вміст води в пробі.

Більш простими є непрямі методи. Тут вміст води визначається за втратою маси в пробі, що нагрівається до певної температури або висушується в ексикаторі.

Цими методами звичайно визначають гігроскопічну воду. У деяких випадках висушування до постійної маси використовується для визначення кристалізаційної води в солях.

Визначення кристалізаційної води в барій хлориді непрямим методом засноване на тому, що барій хлорид легко втрачає кристалізаційну воду при температурі трохи вище 1000С; зневоднена сіль, яка при цьому утворюється, нелетка й не розкладається навіть при більш високих температурах.

**Хід аналізу**

Попередньо готують для зважування бюкс, який являє собою скляну або металічну склянку зі щільно закритою кришкою. Для цього бюкс поміщають у сушильну шафу при температурі 1050С та висушують її до постійної маси. Зважування охолодженого в ексикаторі бюкса проводять на аналітичних вагах з точністю до 4-го знаку. Якщо різниця між двома послідовними зважуваннями не перевищує 0,2-0,4 мг, масу вважають постійною. Потім у бюкс відважують наважку вагою 1 г барій хлориду, попередньо подрібненого в ступі до грубого порошку. Зважування проводять з точністю до 4-го знаку. Бюкс з наважкою солі поміщають у сушильну шафу та висушують протягом однієї години при температурі 1050С. При цьому вода повинна випаруватися. Потім бюкс закривають кришкою, поміщають у ексикатор і після охолодження зважують. Операції висушування, охолодження та зважування повторюють до отримання постійної маси. Час наступного висушування складає 30-40 хвилин.

Відсотковий вміст кристалізаційної води визначають за втратою у вазі бюкси з наважкою після висушування.

В даному аналізі запис результатів досліджень може мати наступний вигляд:

маса пустого бюкса – m1;

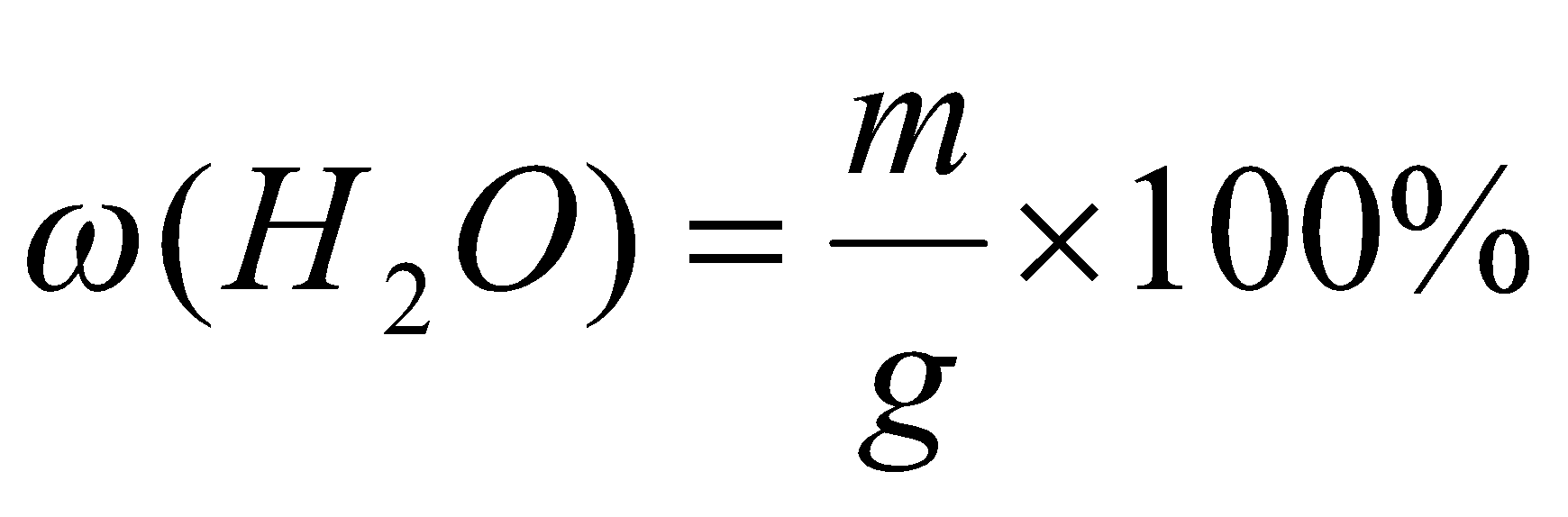
маса бюкса із сіллю до висушування – m2;

наважка солі – g = m2-m1;

маса бюкса із сіллю після висушування – m3;

маса кристалізаційної води в наважці – m = m2-m3.

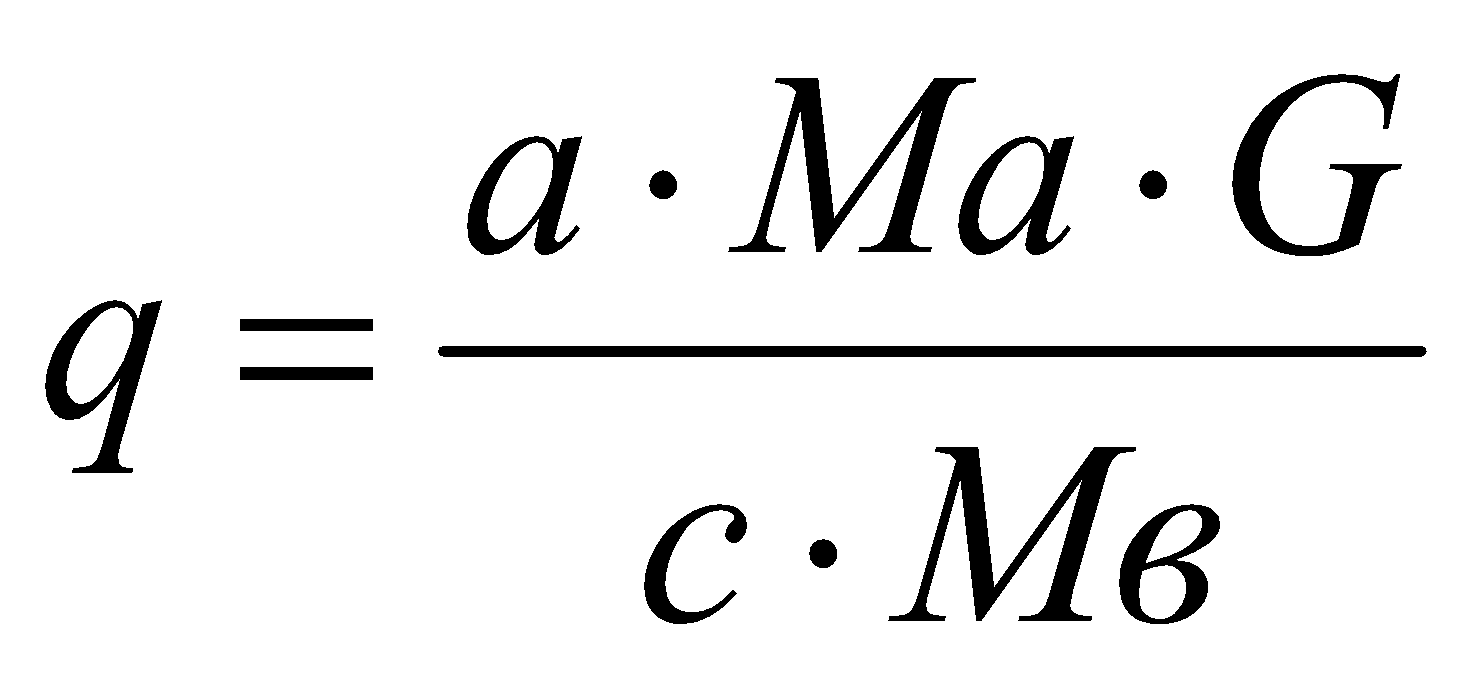
Визначають вміст води в кристалогідраті (у %) за формулою:



**Розрахунки**

Розрахунок наважки аналізованої речовини: рекомендується для аналізу брати такі наважки речовини, щоб вага прожареного кристалічного осаду (G) була 0,5г.

Величину наважки розраховують за формулою:



*Ma* – молярна маса речовини, що аналізують;

*Mв* – молярна маса вагової форми;

*q* – наважка речовини, що аналізують;

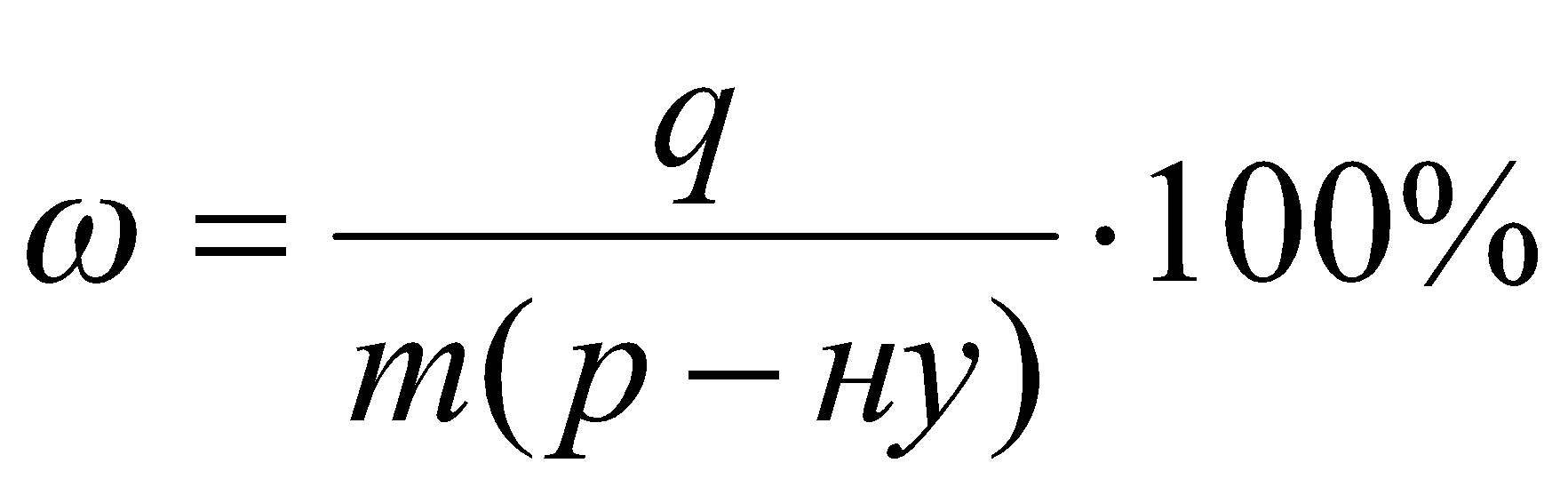
*G* – маса вагової форми;

*а, с* – коефіцієнти в рівнянні реакцій.

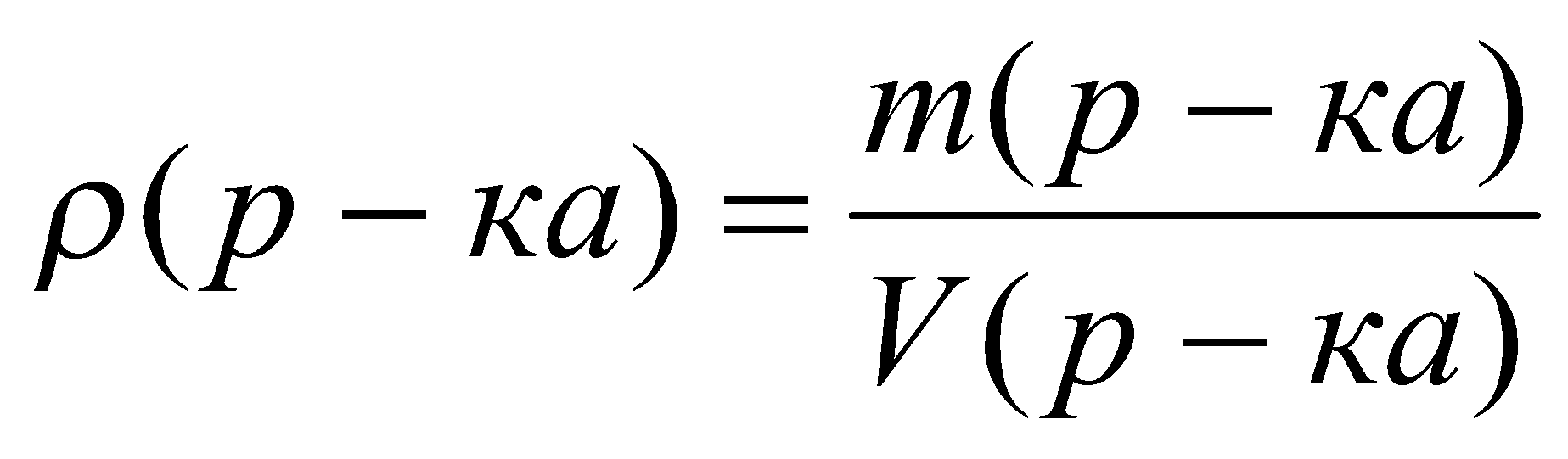
*Розрахунок об’єму розчинника.*

Для гравіметричних визначень, які виконуються методом осадження, далі розраховують об’єм розчинника.

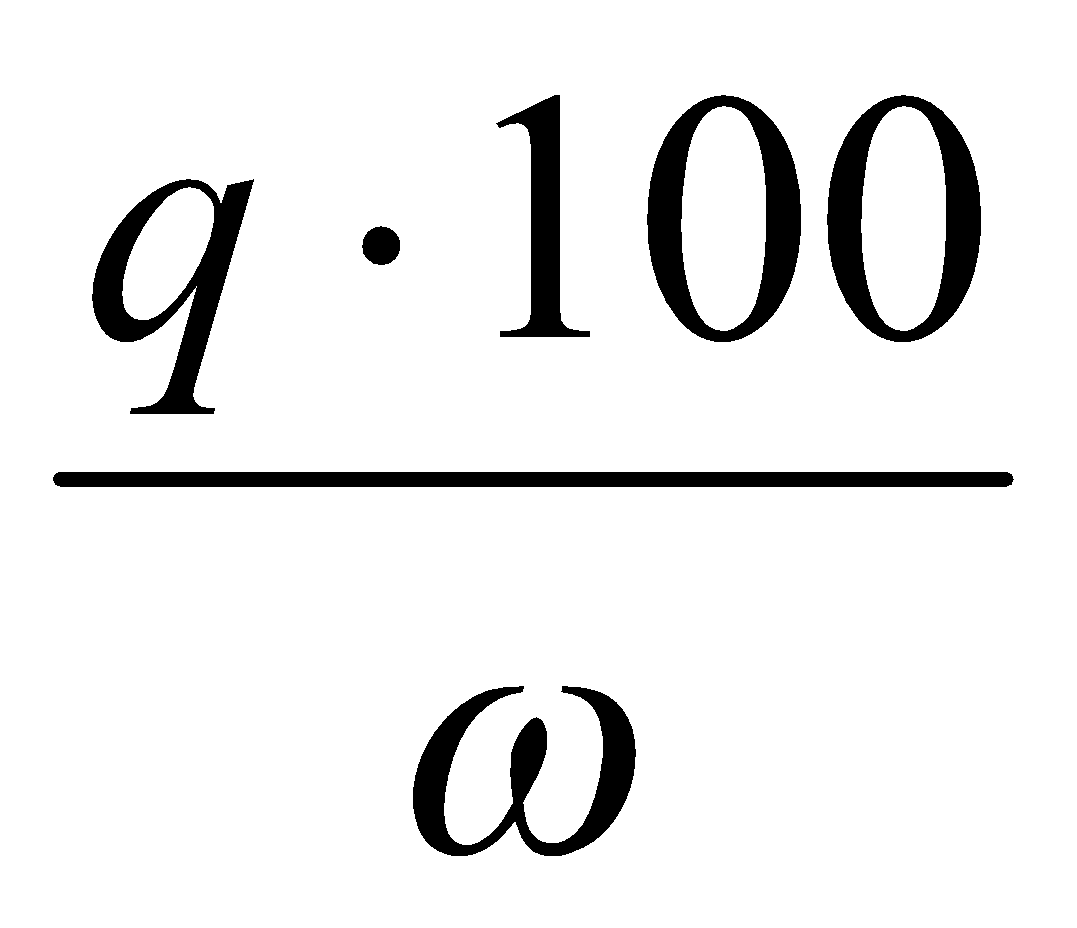
Наважку речовини, що аналізують, розчиняють у такому об’ємі розчинника, щоб отримати розчин із масовою долею речовини – 0,5-1 %.

;

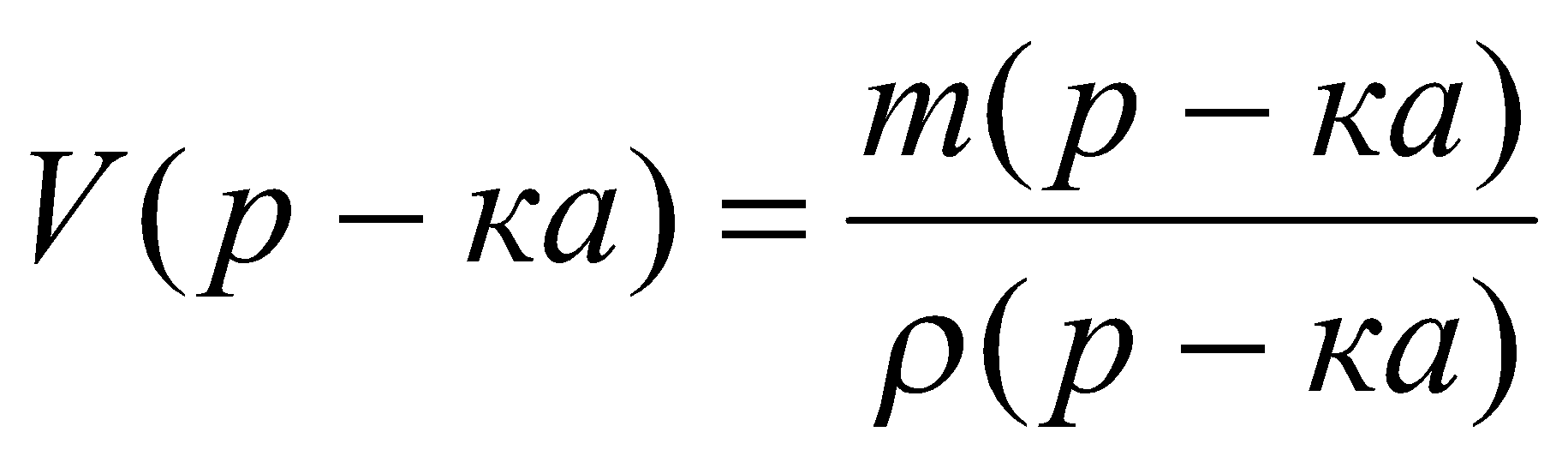
*m(р-ну)=m(р-ка)+q*;

*.*

Отримуємо формули:

*m(р-ну)=*;

*m(р-ка)=m(р-ну)-q*;

,

*ω* – масова доля розчиненої речовини;

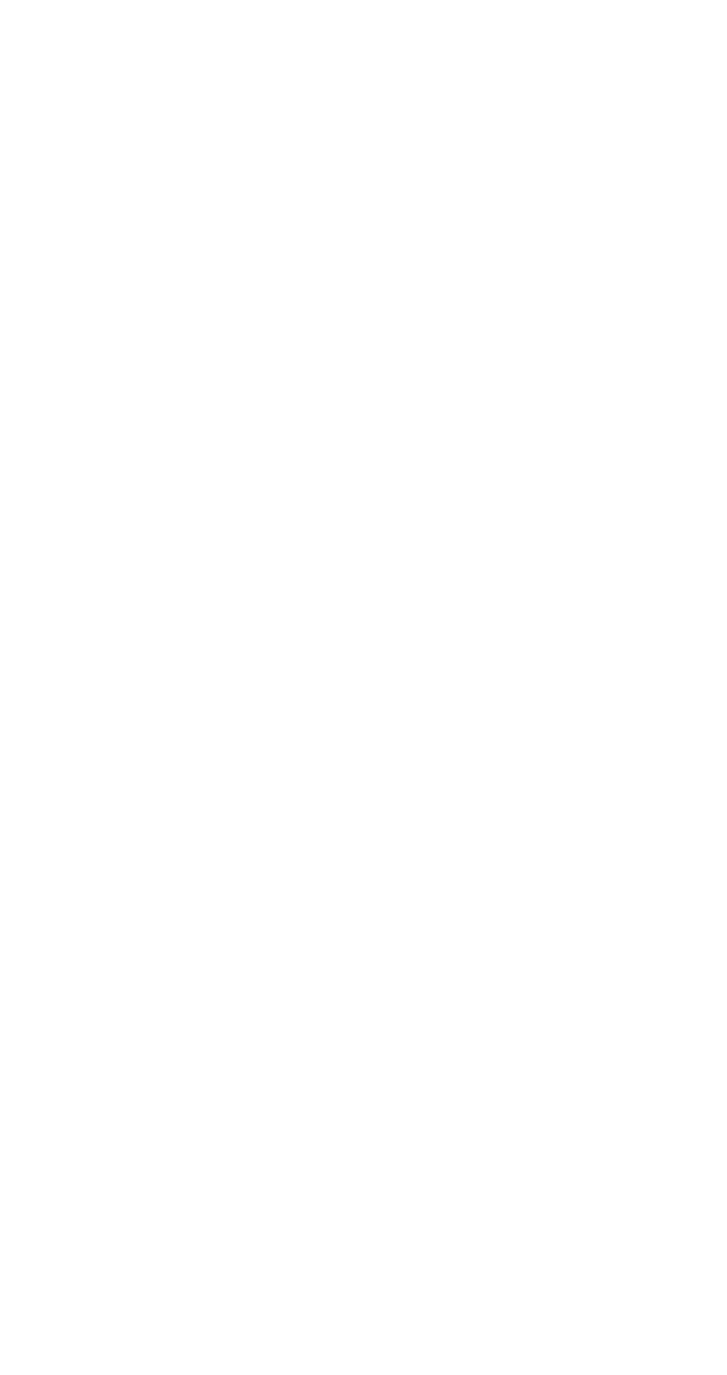
*m(р-ка) –* маса розчинника;

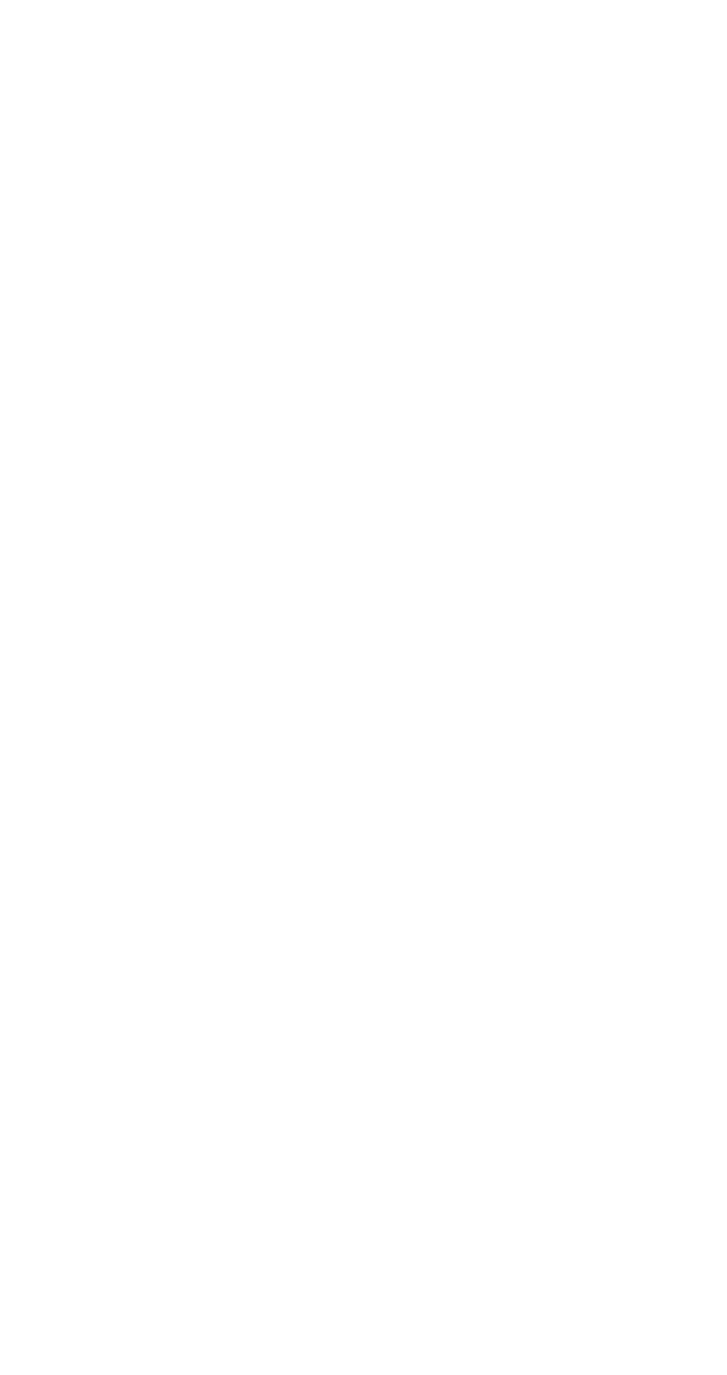
*V(р-ка)* – об’єм розчинника;

*ρ(р-ка) –* густина розчинника.

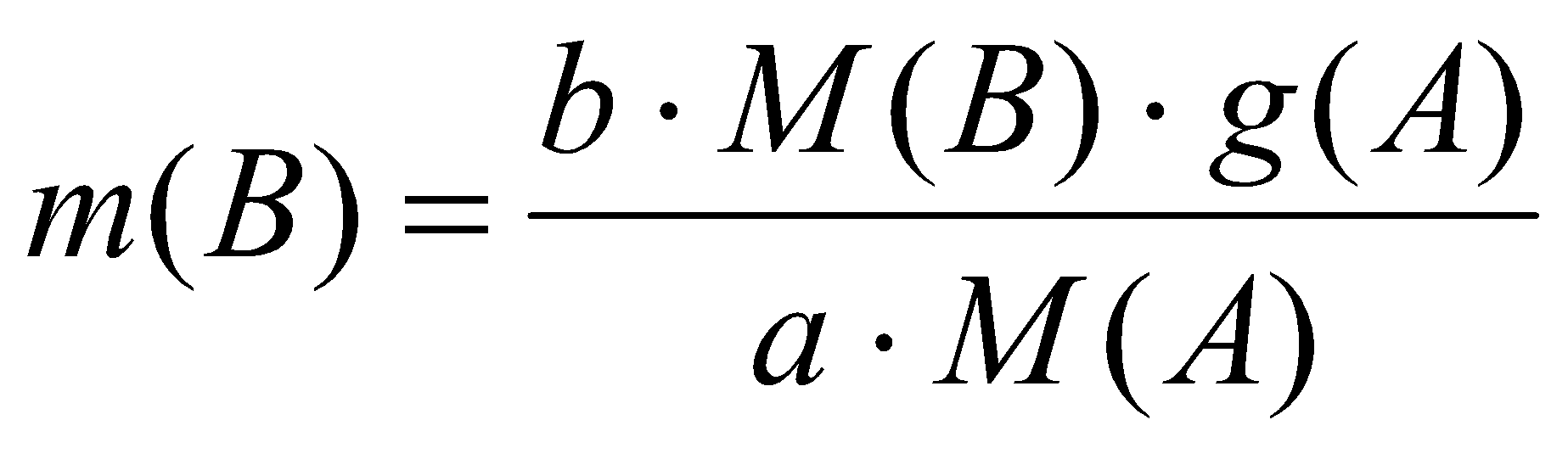
*Розрахунок маси осаджувача*

Розрахунок маси осаджувача ведуть виходячи зі стехіометричного співвідношення реагентів:

 аА + вВ = сС + dD;

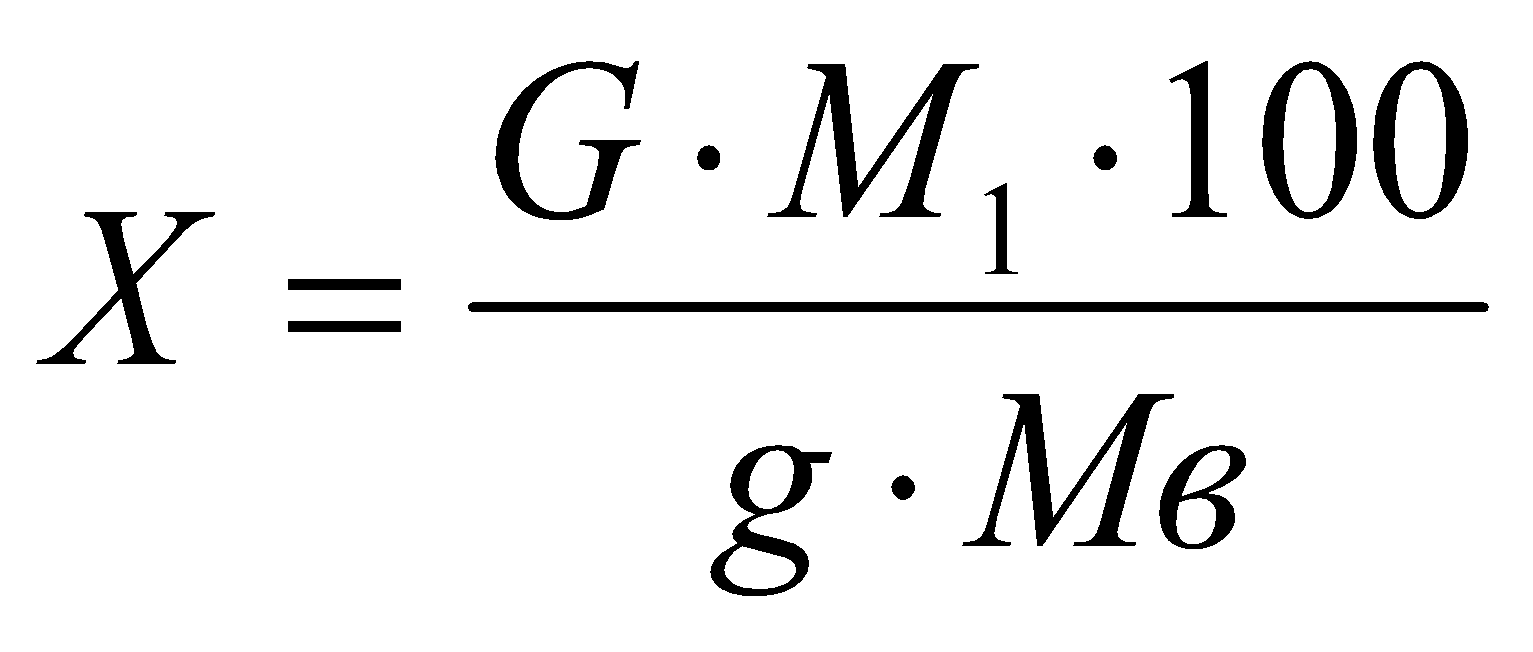


Для повноти осадження використовують надлишок осаджувача, в 1,5 рази більше, ніж за рівнянням реакції.



*g* – наважка речовини, що аналізують.

Формула для розрахунку результатів гравіметричного аналізу:

;

*Х* – вміст частини, яку визначають у %;

*G* – маса вагової форми після прожарювання;

*М1* – молярна маса частини, яку визначають у грамах;

*Мв*– молярна маса вагової форми;

*g* – наважка речовини, яку аналізують у грамах.

Визначення сульфат-іонів у розчинних сульфатах

В основу методу визначення сульфат-іонів покладена реакція утворення малорозчинного барій сульфату.

Осадження сульфат-іонів виконують барій хлоридом з гарячого розчину, який містить невеликі кількості хлоридної кислоти. Необхідність додавання хлоридної кислоти зумовлена наступними чинниками:

1. Кислота перешкоджає співосадженню з осадом барій сульфату барій гідроксиду та деяких солей, не розчинних у воді, але легко розчинних у кислотах, наприклад, барій карбонату.
2. У присутності хлоридної кислоти осад барій сульфату отримують більш крупнокристалічним, завдяки чому він легко фільтрується.

Утворенню крупнокристалічного осаду сприяє також проведення осадження при температурі кипіння. Це пояснюється тим, що при осадженні з гарячого розчину в присутності кислоти розчинність осаду підвищується, внаслідок чого утворюється менше число центрів кристалізації та кристали отримують більш крупними.

Осадження треба проводити з розбавлених розчинів, повільно додаючи осаджувач. Це дозволяє отримувати ущільнені осади барій сульфату з малою поверхнею і, внаслідок цього, мало забруднені домішками.

Перш ніж приступити до проведення аналізу, розраховують величину наважки досліджуваної речовини й кількість барій хлориду, необхідного для осадження.

Наважку розраховують таким чином, щоб маса прожареного осаду барій сульфату, який отримують в результаті аналізу, не перевищувала 0,5г.

Обчисліть наважку для визначення сульфат-іонів у чистому натрій сульфаті, який містить 10% домішків, й необхідну кількість осаджувача, якщо в якості осаджувача використовувати 10% розчин барій хлориду.

Теоретично розраховану кількість осаджувача потрібно збільшити в 1,5 рази.

Необхідні реактиви:

1. 2н розчин хлоридної кислоти;
2. 10% розчин барій хлориду;
3. 0,5% розчин аргентум нітрату.

**Хід аналізу**

Наважку 0,2-0,3г розчинного сульфату відважують на годинниковому склі з точністю до 4-го знаку.

За допомогою струменя води з промивалки наважку змивають зі скла та доводять об‘єм розчину приблизно до 50 см3. Додають 2-5 см3 2н розчину хлоридної кислоти, перемішують скляною паличкою та розбавляють до 200 см3 водою.

В іншій склянці розбавляють відміряну кількість 10% розчину барій хлориду до 100 см3.

Нагрівають обидва розчини до кипіння та повільно додають розчин осаджувача до розчина сульфату, доливають по скляній паличці, яку залишають у склянці, щоб не втратити частину осаду.

Дають осаду зібратися на дні склянки та перевіряють повноту осадження, додаючи невелику кількість ( приблизно 1см3) розчину барій хлориду. Якщо повнота осадження не досягнута, додають ще трішки гарячого розчину барій хлориду та після повторної перевірки на повноту осадження, ставлять склянку на 1 годину в тепле місце.

Фільтрацію осаду проводять крізь щільний беззольний фільтр (синя стрічка), відливаючи спочатку прозорий розчин. Коли весь розчин відфільтровано, осад у склянці декілька разів промивають невеликою кількістю води, кожного разу даючи йому відстоятись. Потім осад переносять на фільтр за допомогою струменя води з промивалки. Частину осаду, що залишився на стінках і дні склянки, переносять на фільтр за допомогою скляної палички з гумовим наконечником і шматочком беззольного фільтру. Склянка після промивання повинна бути зовсім чистою.

Осад на фільтрі промивають 5-10 разів невеликими порціями гарячої води, даючи їй кожний раз стікати до кінця. Останні промивні води перевіряють на повноту промивання. Для цього в пробірку, що містить невелику кількість промивних вод, додають декілька краплин аргентум нітрату. Відсутність помутніння свідчить про повноту промивання.

Згорнувши до центру кінці фільтру з осадом, його поміщають у фарфоровий тигель, попередньо прожарений до постійної маси, охолоджений в ексикаторі та зважений. Тигель з осадом підсушують у сушильний шафі при температурі 100-1050С протягом 30 хвилин, потім ставлять у муфельну піч і обвуглюють його при відкритих дверцятах печі. Фільтр при цьому повинен поступово обвуглюватись, не запалюючись. Коли обвуглювання закінчене, тигель пересувають у частину печі, нагріту до червоного розпікання, та прожарюють осад при температурі 800-9000С протягом 1 години.

Після охолодження в ексикаторі тигель з осадом зважують і повторюють прожарювання протягом 20-30 хвилин.

Прожарювання та зважування проводять до досягнення постійної маси (різниця між двома зважуваннями повинна бути не більше 0,2-0,4мг), після чого знаходять кількість сульфат-іонів в отриманому осаді в грамах. Розраховують відсотковий вміст сульфат іонів у пробі.

Визначення Барію в барій хлориді

В основу метода визначення іона Барію покладена реакція утворення малорозчинного барій сульфату:

BaCl2+H2SO4=BaSO4↓+2HCl

Осадження іонів Барію проводять сульфатною кислотою з гарячого розчину, який містить невелику кількість хлоридної кислоти.

Осад відфільтровують, висушують та прожарюють до постійної маси. За масою осаду розраховують кількість Барію в солі, що аналізують.

Необхідні реактиви:

1. 2н розчин хлоридної кислоти;
2. 2н розчин сульфатної кислоти;
3. 0,5% розчин аргентум нітрату.

**Хід аналізу**

Наважку барій хлориду 0,3-0,4г, зважену на аналітичних вагах, кількісно переносять у чисту склянку, залишки солі змивають зі скла струменем дистильованої води з промивалки також у склянку. Загальний об‘єм розчину доводять приблизно до 100 см3. Додають 3-5 см3 розчину 2н хлоридної кислоти та нагрівають майже до кипіння.

В іншій склянці 3-5 см3  2н розчину сульфатної кислоти розводять до 30 см3 водою та також нагрівають до кипіння. Розчин сульфатної кислоти дуже повільно, по краплях, вливають в розчин солі Барію. Приливати сульфатну кислоту потрібно по скляній паличці, помішуючи нею розчин, але не торкаючись стінок і дна склянки.

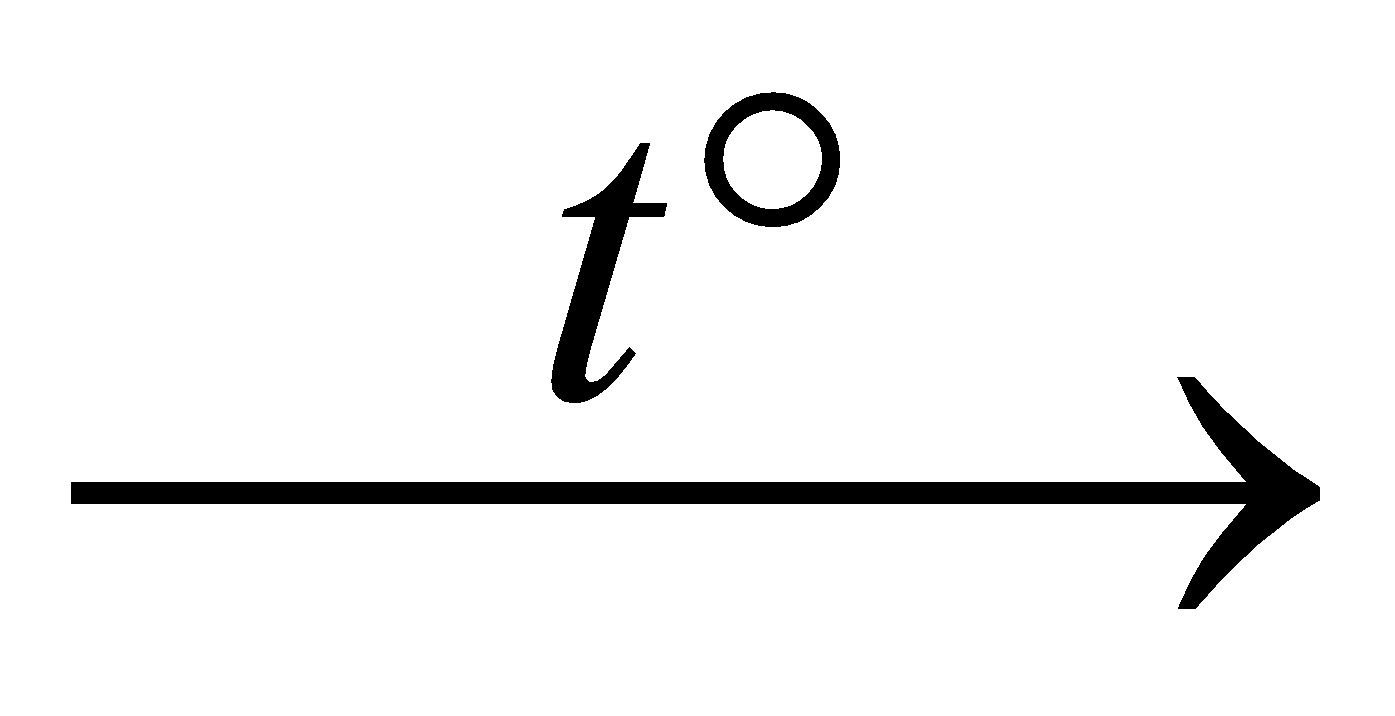
Осаду дають відстоятися на дні склянки, перевіряючи на повноту осадження. Для цього в прозору рідину обережно, по стінці, приливають декілька краплин розбавленої сульфатної кислоти та спостерігають, чи з‘явиться осад. Якщо повнота осадження не досягнута, додають ще декілька краплин розбавленої сульфатної кислоти, даючи відстоятися та знову перевіряють на повноту осадження.

Розчин з осадом залишають на 30 хвилин, а потім фільтрують, як описано в інструкції по визначенню сульфат-іонів.

Визначення Феруму у солях

Визначення Феруму у солях засноване на його окисленні до тривалентного й осадженні у вигляді гідроксиду, що при прокаленні переходить в оксид:

FeCl3 + 3NH4OH → Fe(OH)3↓+ 3NH4Cl;

2Fe(OH)3 **Fe2O3 + 3H2O.

Окислення проводять за допомогою нітратної кислоти.

Осаджуючи розчином амоніаку іони тривалентного Феруму, отримують ферум (ІІІ) гідроксид.

Оскільки ферум (ІІІ) гідроксид становить гідрофільний осад, його осадження необхідно проводити з концентрованих розчинів. Інакше осади отримуються дуже об‘ємними й адсорбують на своїй поверхні сторонні іони.

З метою одержання легко фільтруючих, вільних від забруднення осадів, проводять осадження при температурі кипіння та дають осаду деякий час постояти в теплому місці.

Необхідні реактиви:

1. Хлоридна кислота, розбавлена 1:1;
2. Нітратна кислота, концентрована;
3. Амоніак, розбавлений 1:1;
4. 0,5%-ний розчин аргентум нітрату.

**Хід аналізу**

Розраховують необхідну для аналізу наважку солі Мора або іншої солі Феруму (ІІ), що містить від 40 до 60% домішків, враховуючи оптимальну масу прокаленого осаду 0,05-0,07г. Виважену на аналітичних вагах наважку аналізуючої солі переводять у склянку та розчиняють у 20 см3 води в присутності 5 см3 хлоридної кислоти 1:1. Нагрівають розчин до кипіння й окислюють Ферум (ІІ), приливаючи по краплинам 1 см3 концентрованої нітратної кислоти. Спочатку розчин темніє внаслідок утворення FeSO4\*NO, а потім приймає жовтий колір. Окислення закінчується після 3-5 хвилин кипіння. До розчину, що містить іони Феруму (ІІ), додають 50 см3 води, знову нагрівають і осаджують, перемішуючи амоніаком (1:1), який доливають до появи слабкого запаху.

Потім швидко приливають 200 см3 гарячої води, даючи осаду зібратися на дні склянки, й одразу фільтрують крізь беззольний фільтр (червона стрічка). Коли весь розчин відфільтровано, осад декантують, тобто промивають у склянці невеликими порціями (30-40 см3) гарячої води. Потім осад переносять на фільтр, залишок часток на стінках склянки за допомогою палички і шматочку беззольного фільтру ретельно переносять туди ж.

Осад на фільтрі промивають гарячою водою до тих пір, доки промивні води, підкислені нітратною кислотою, не перестануть давати реакцію з аргентум нітратом.

Фільтр з осадом залишають на місці, щоб з нього стекла вода, а потім трішки підсушують його. Згорнувши кінці фільтру, його поміщають у виважений фарфоровий тигель, обережно обпалюють і прокалюють при 8000С до постійної ваги.

Проводять розрахунок вмісту Феруму (ІІ) у солі.

Визначення Ніколу

Для осадження Ніколу використовують органічний реактив – диметилгліоксим, запропонований у 1905 році відомим російським хіміком Ю.А. Чугаєвим.

Іони Ніколу при дії диметилгліоксиму в середовищі амонію кількісно осаджують у вигляді гольчатого кристалевого осаду червоного кольору – комплексної солі ніколдиметилгліоксимату (напишіть рівняння реакції).

Якщо в розчині присутні іони Феруму (наприклад, при визначенні Ніколу в сталі), необхідно застосовувати комплексоутворювачі, які утримували би Ферум в розчині. До таких відносяться тартратна та цитратна кислоти, їх солі та інші.

Одержаний осад ніколдиметилгліоксимату відфільтровують і промивають. Визначення може бути закінчене двома шляхами:

1. висушуванням осаду до постійної маси при 1200С та виваженням у вигляді ніколдиметилгліоксимату;
2. прокалюванням осаду та виваженням у вигляді нікол оксиду.

Необхідні реактиви:

1. 1%-ний розчин диметилгліоксиму в амоніаку;
2. хлоридна кислота 1:1;
3. 1% -ний розчин амоніаку.

**Хід аналізу**

В розчин, що містить іони Ніколу, додають 2 см3 хлоридної кислоти, розбавляють теплою водою до 200 см3 і доливають 20 см3 розчину диметилгліоксиму. Потім додають амоніак до слабкого запаху після переміщування, обережно нагрівають до 700С і дають відстоятись 30 хвилин. Фільтрують крізь беззольний фільтр середньої щільності (біла стрічка).

Осад декантують 5 разів розбавленим розчином амоніаку (1%-ний розчин), переносять на фільтр і 5 разів промивають теплою водою.

Проводять пробу на повноту промивання від хлорид-іонів.

Трохи підсушений фільтр поміщають у виважений фарфоровий тигель і прожарюють у муфельній печі при 6000С до постійної маси. Перше промивання проводять 30 хвилин, повторне – 15 хвилин.

Осад NiO зважують і розраховують у ньому вміст Ніколу.

Визначення Магнію

Магній осаджують з кислого розчину натрій фосфатом або амоній фосфатом, з наступним додаванням надлишку амоніаку.

Напишіть рівняння реакції.

Осадженню Магнію амоніаком у вигляді гідроксиду перешкоджає присутність у розчині значної кількості іонів амонію, які зсувають рівновагу:

NH3 + H2O ↔ NH4+ + OH-

вліво, зменшуючи концентрацію гідроксид-іонів.

З метою отримання крупнокристалічних осадів осадження проводять повільно, в присутності хлоридної кислоти.

Так як осад, що утворився, MgNH4PO4\*6H2O, володіє великою розчинністю, осадження проводять на холоді з невеликих об‘ємів розчину.

З цієї причини промивання осаду проводять не чистою водою, а розбавленим 1%-ним розчином амоніаку. При цьому одночасно усувають гідроліз солі MgNH4PO4, який веде до утворення ще більш розчинної солі MgHPO4.

Напишіть рівняння реакції.

При спалюванні осаду необхідно виконувати певні умови, пов‘язані зі здатністю осаду сплавлятися й обволікати незгорілі частки вугілля.

Внаслідок недотримання умов спалювання осадів, вони отримуються чорними та дають зовсім високі результати.

Необхідні реактиви:

1. концентрована хлоридна кислота;
2. 25%-ний розчин амоній гідроген фосфату;
3. амоніак, концентрований і розбавлений 1:20;
4. 0,5%-ний розчин аргентум нітрату.

**Хід аналізу**

До розчину, що містить сіль Магнію, додають 5 см3 концентрованої хлоридної кислоти, розбавляють до 100 см3 водою, додають декілька краплин індикатору метилоранжа (рожеве забарвлення) та 10 см3 25%-ного розчину амоній гідрогенфосфату.

Потім повільно, безперервно помішуючи, доливають концентрований розчин амоніаку до переходу забарвлення розчину в жовте.

Перемішують протягом 5-10 хвилин, не торкаючись скляною паличкою дна та стінок склянки. Потім створюють надлишок концентрованого розчину амоніаку (доливають приблизно 20 см3), перемішують ще 2 хвилини та залишають відстоюватися на 12 годин. Через 12 годин проводять пробу на повноту осадження, фільтрують крізь щільний фільтр (синя стрічка), декантують, а потім промивають осад на фільтрі розбавленим (1:20) розчином амоніаку.

Проба на повноту промивання проводиться після 4 промивань (за допомогою аргентум нітрату).

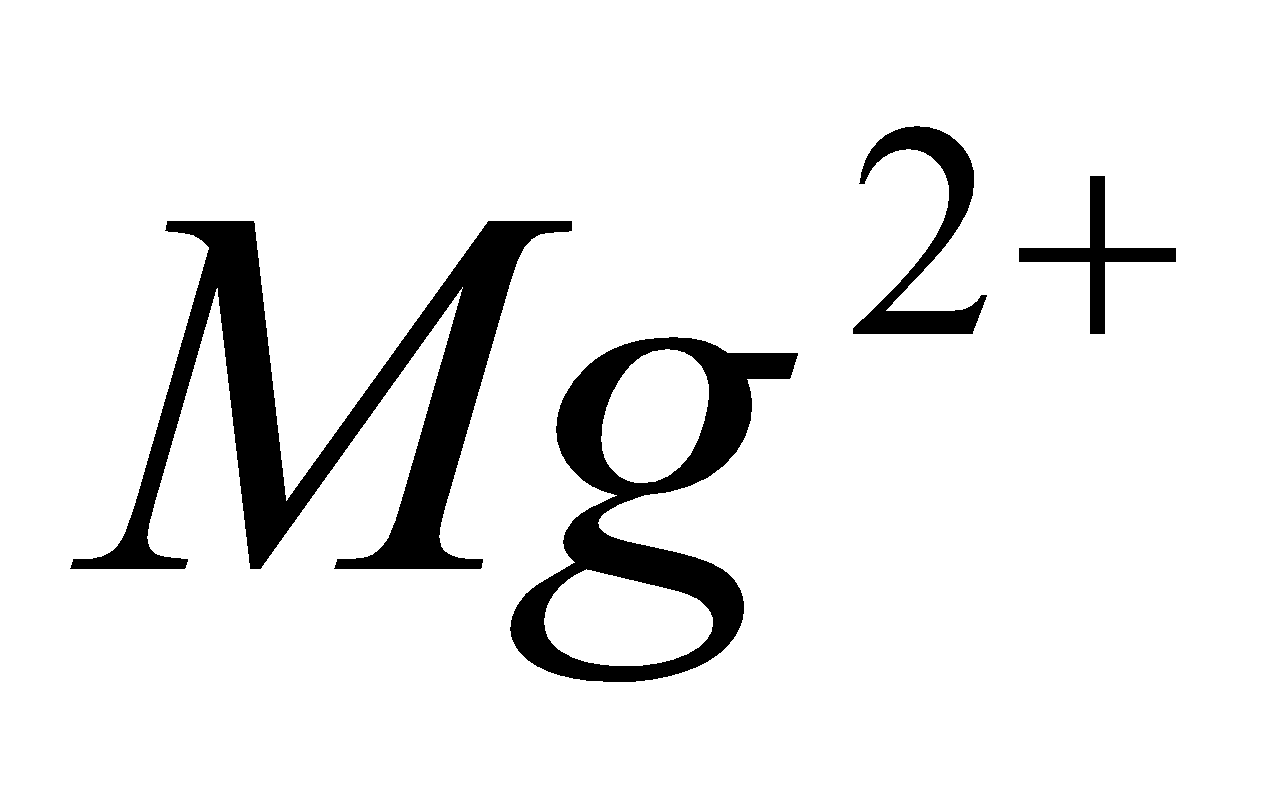
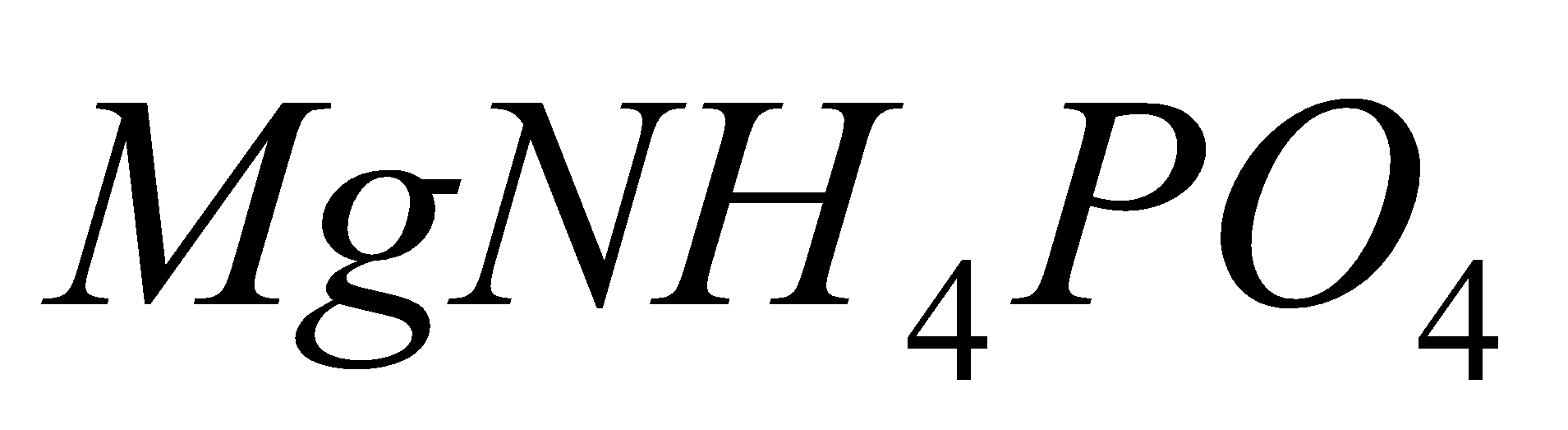
Для отримання білих осадів магній пірофосфату необхідно дуже обережно проводити спалювання та прожарювання осаду.

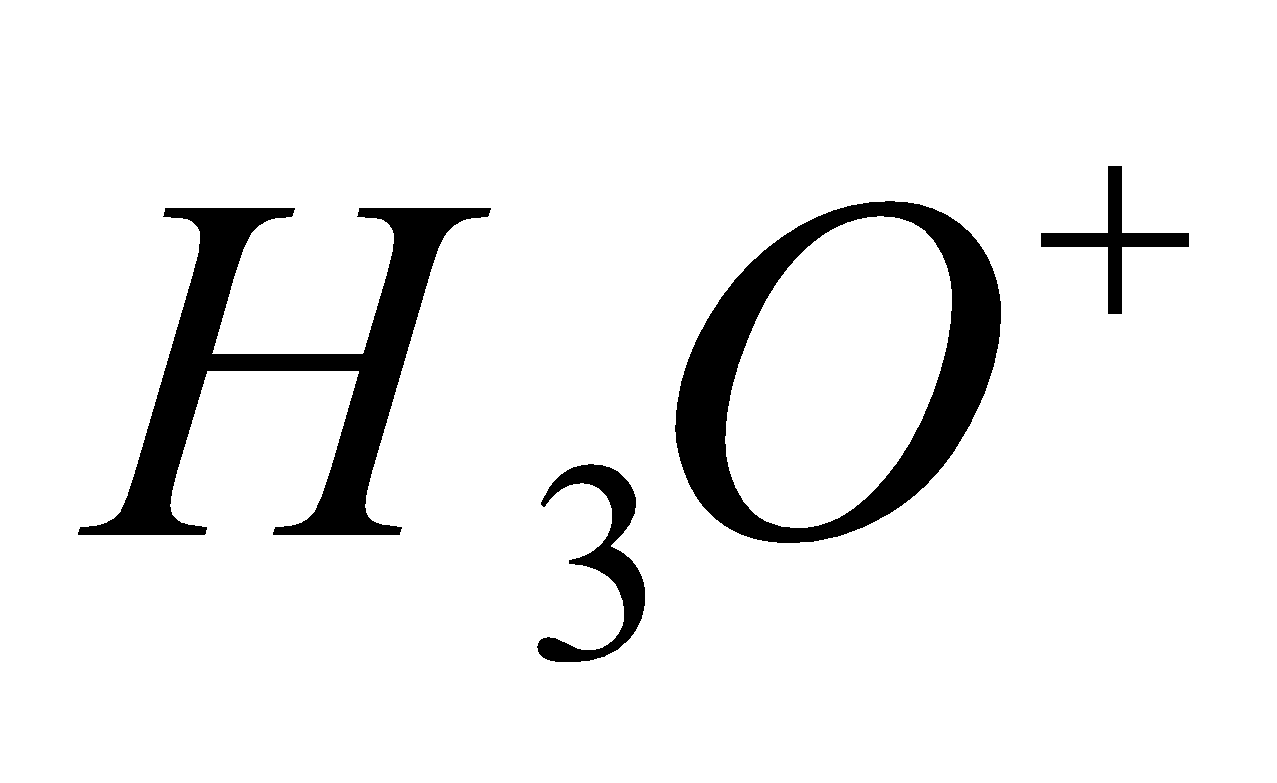
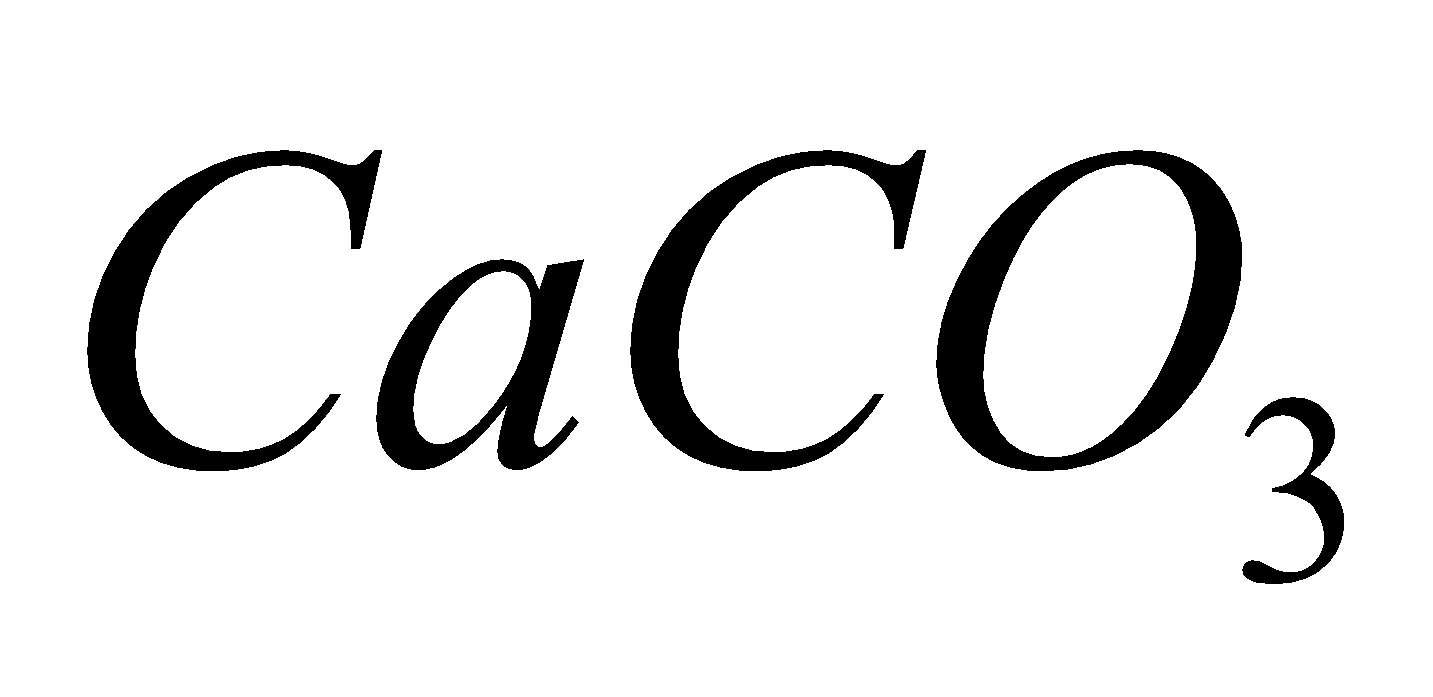
Краще всього тиглі з осадами помістити в холодний муфель, а потім поступово нагрівати його до певної температури (10000С).

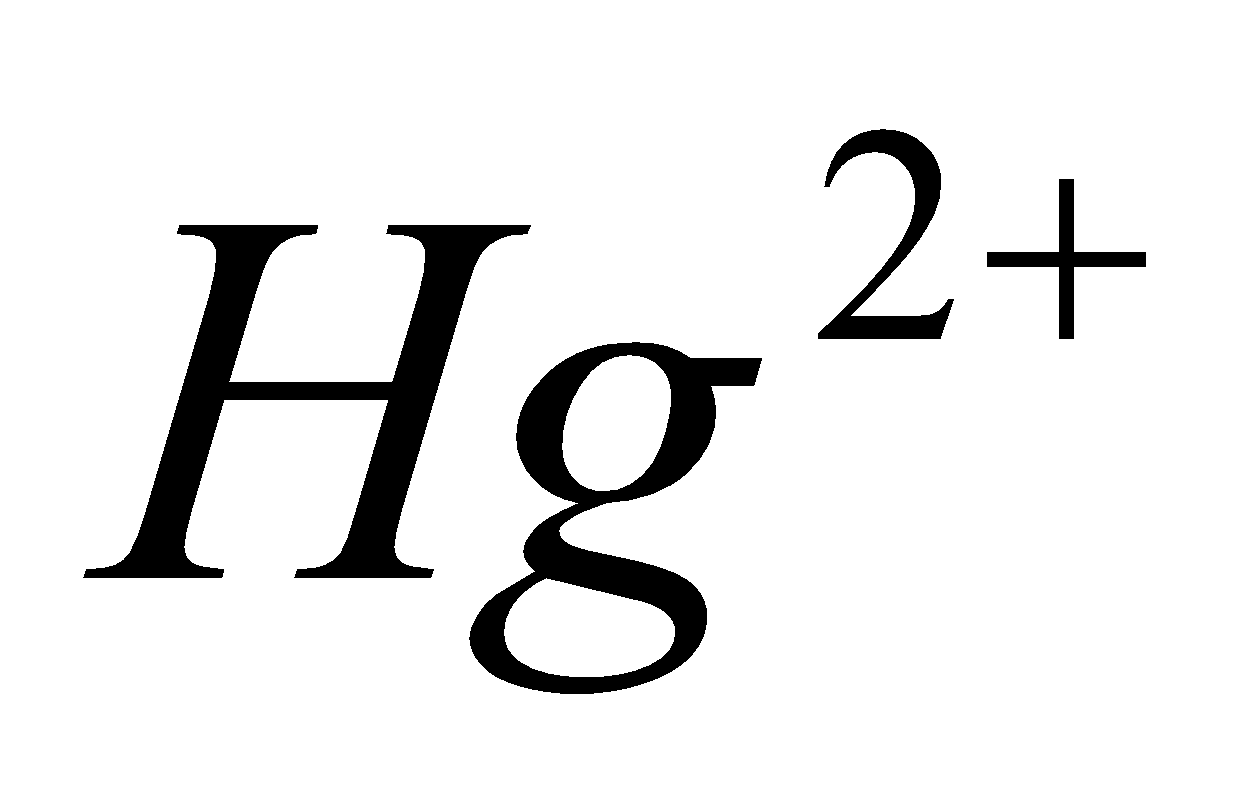
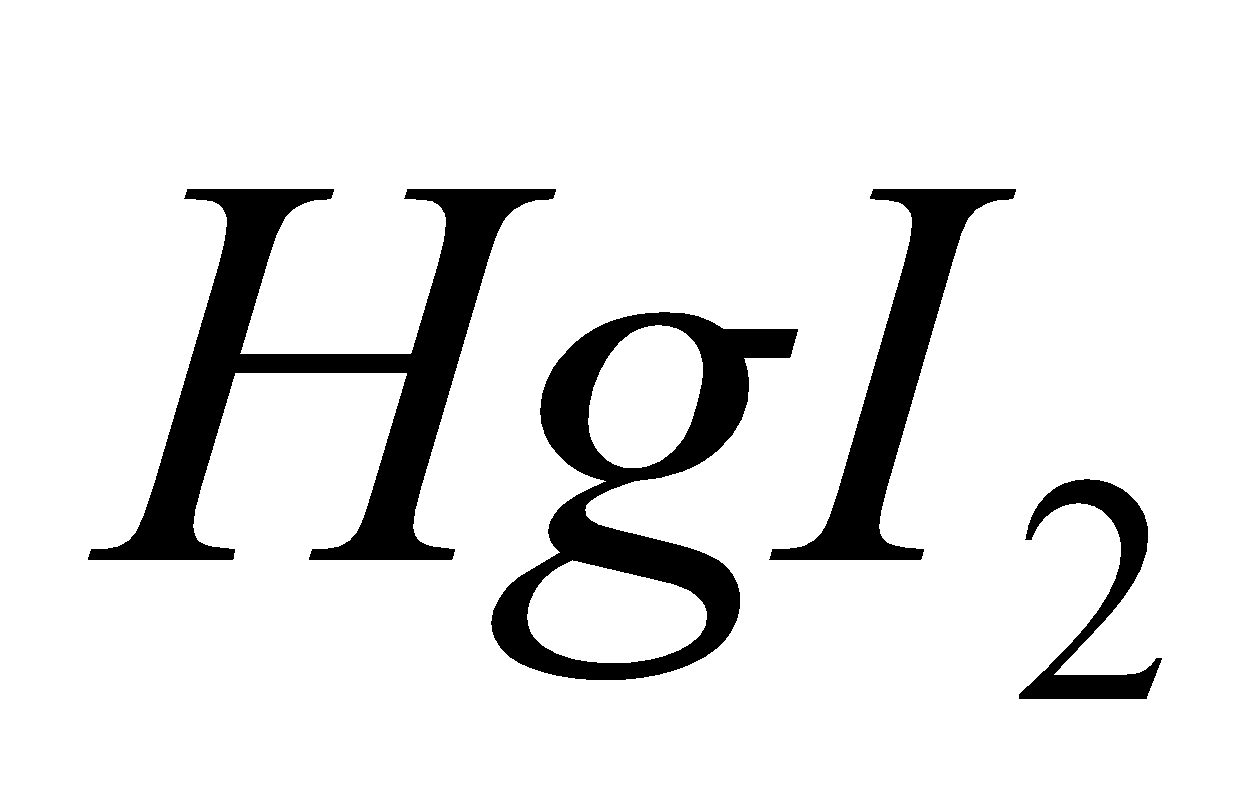
Розраховують кількість Магнію в одержаному для аналізу розчині в грамах.

**Контрольні запитання і завдання**

1. У чому полягає сутність гравіметричного методу аналізу?
2. Яка класифікація методів гравіметричного аналізу?
3. Назвіть операції вагового визначення методом осадження.
4. Яким вимогам повинні задовольняти осади в гравіметричному методі аналізу? Яких умов необхідно додержуватися під час осадження кристалічних і амфотерних осадів?
5. Що таке осаджувана та вагова форми? Які вимоги становлять до цих форм?
6. Для чого проводять “дозрівання” осадів?
7. Що означає: прокалити тигель до постійної маси?
8. Як визначити вміст кристалізаційної води в кристалогідратах? Який температурний режим витримують під час висушування кристалогідратів?
9. Яку величину наважки рекомендують брати для аналізу? Як розрахувати величину наважки?
10. Які вимоги становлять до розчинника? Як розрахувати об‘єм розчинника?
11. Які вимоги становлять до осаджувача? Як розрахувати масу одержувача?
12. Які осади придатні для гравіметричного визначення: Са2+, Ва2+, Mg2+, Fe2+, Fe3+, Ni2+, Co2+, Zn2+, Bi3+ за значенням добутку розчинності?
13. Які вагові форми мають осади: CaCO3, Fe(OH)3, AgCl, BaSO4, CaC2O4?
14. Чому кальцій осаджують у ваговому аналізі (NH4)2C2O4, а не Na2C2O4? Чим краще осаджувати іон Ag+: розчином NaCl або NH4Cl?
15. Яка з перерахованих солей Кальцію: CaSO4, CaCO3, CaC2O4 більш підходить для визначення Са2+ ваговим методом?
16. При визначенні Феруму (ІІІ) в розчинах аналізований розчин перед додаванням осаджувача підкислюють. Для чого це роблять?
17. Дайте визначення й характеристику поняттям: колоїд, пересичення, коагуляція, пептизація, співосадження, оклюзія.
18. Причини забруднення осадів в гравіметрії.
19. Способи промивання осадів.
20. За допомогою хімічних реакцій поясніть вплив концентрації:

а)  на розчинність ;

б)  на розчинність ;

в)  на розчинність 

Титриметричний (об‘ємний) аналіз

Титриметричний аналіз заснований на вимірі об‘єму розчину реактиву точно відомої концентрації, що витрачено на реакцію з даною кількістю речовини, що визначають.

Метод складається з того, що до розчину речовини, що визначають, поступово доливають з бюретки розчин реактиву відомої концентрації. Розчин, концентрація якого точно відома, називають стандартним або титрованим розчином. Процес поступового додавання реактиву називається титруванням. Реактив додають до тих пір, доки його кількість не стане еквівалентною кількості речовини. Цей момент, що визначають, називають точкою еквівалентності. Знаючи об‘єм, концентрацію розчину реактиву та рівняння хімічної реакції розраховують вміст кожного компоненту.

Найголовнішим етапом титриметричного аналізу є встановлення (фіксація) точки еквівалентності. Поблизу точки еквівалентності відбувається різка, стрибкоподібна зміна концентрації розчину, що титрують. На цьому й заснована фіксація точки еквівалентності.

В хімічних методах аналізу використовують візуальні методи фіксації точки еквівалентності, які можуть бути індикаторними або безіндикаторними.

В індикаторних методах у розчин, що титрують, вводять спеціальні речовини – індикатори, в яких під час титрування легко спостерігати зміну будь-якої властивості, наприклад, зміну кольору. Бажано, щоб індикатор змінив свій колір при концентрації реагуючих речовин можливо більш близьких до точки еквівалентності. Момент титрування, коли індикатор змінює свій колір, називають точкою кінця титрування. Очевидно, необхідно вибирати індикатор таким чином, щоб точка кінця титрування співпадала з точкою еквівалентності або була близькою до неї.

В тих випадках, коли одна з реагуючих речовин відрізняється від інших легко відмінними ознаками, за нею можна зафіксувати момент закінчення титрування і без індикатору. Наприклад, у перманганатометрії на необхідність завершення титрування вказує блідо-рожевий колір, що з’являється при додаванні до безкольорового відтитрованого розчину однієї надлишкової краплі розчину калій перманганату.

Деякі загальні вказівки до титриметричних визначень

**1**. Перед роботою необхідно перевірити мірний посуд. Така перевірка виконується шляхом зважування води, що поміщується в той чи інший посуд. Щільність води (маса 1 см3 води) точно визначена для різних температур, тому в результати зважування необхідно вносити поправки, користуючись відповідними таблицями, наведеними в підручниках з кількісного аналізу.

Необхідно перевірити вміст піпетки, мірних колб, визначити об’єм краплі бюретки. Для цього:

- при перевірці вмісту піпетки зважують у бюксі на аналітичних терезах воду, що витікає з піпетки. Зважування необхідно повторювати до тих пір, доки три результати зважування води будуть відрізнятися між собою не більше ніж на 0,01г;

- при перевірці вмісту мірної колби на 200 см3 зважують на аналітичних терезах спочатку порожню колбу, а потім – заповнену водою. Результати трьох зважувань води повинні відрізнятися не більше ніж на 0,1г;

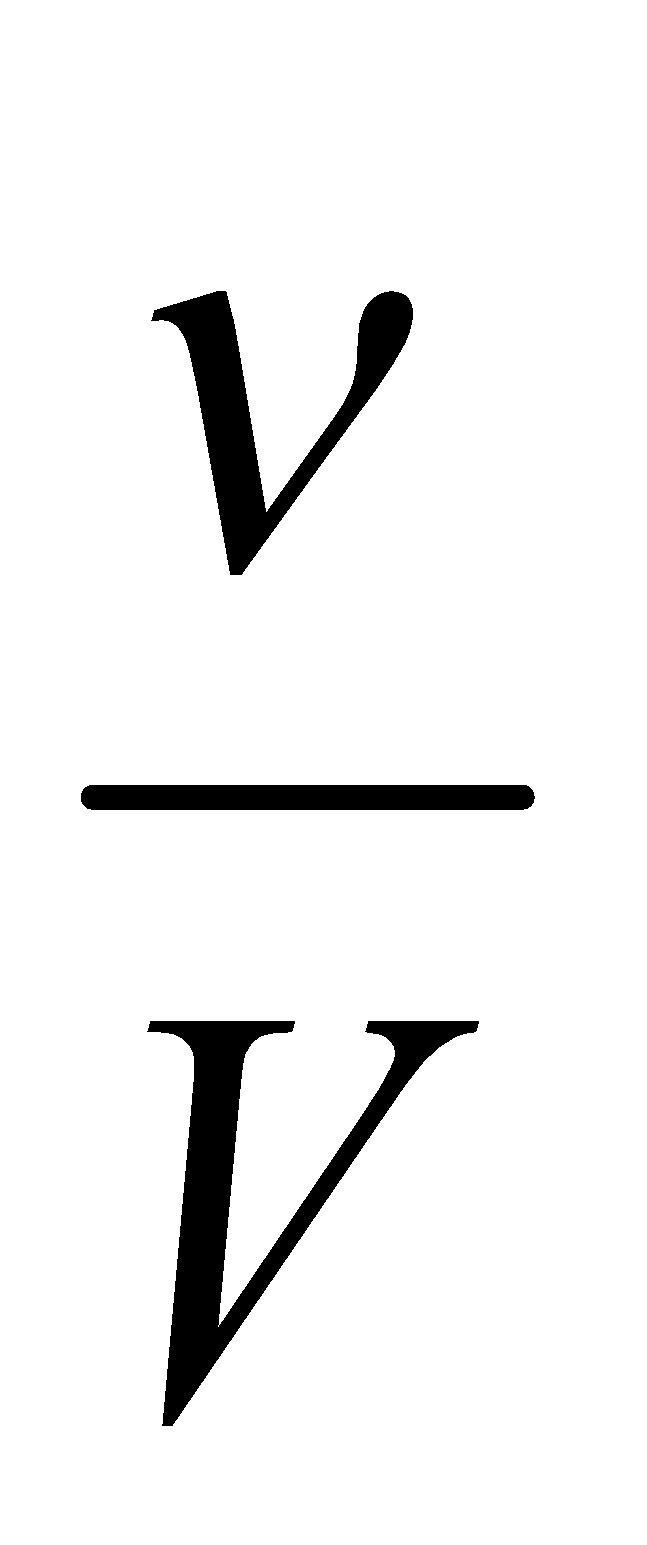
- при визначенні об’єму краплі бюретки її наповнюють до нуля дистильованою водою, випускають 100 краплин (краплі повинні капати рівномірно, по 2-3 краплі в секунду) та помічають на бюретці об’єм (відлік проводять не раніше ніж через 30 секунд після виливання води). Отриманий об’єм ділять на 100. Визначення повторюють не менше трьох разів, кожного разу розраховуючи об’єм по 0,01 см3. Розбіжність між трьома визначеннями не повинна перевищувати 0,01 см3.

**2**. Перед наповненням бюретки або піпетки, що попередньо ретельно вимиті, необхідно споліскувати 2-3 рази тим розчином, яким вони будуть наповнюватись.

**3**.Титрувати кожний розчин необхідно не менше трьох разів. Результати трьох титрувань не повинні відрізнятися один від одного більш ніж на 0,1 см3.

**Визначення концентрації в титриметричному аналізі**

**а) *Молярна концентрація См [моль/л].*** Молярна концентрація виражається числом молей речовини в 1л розчину:

См **= **

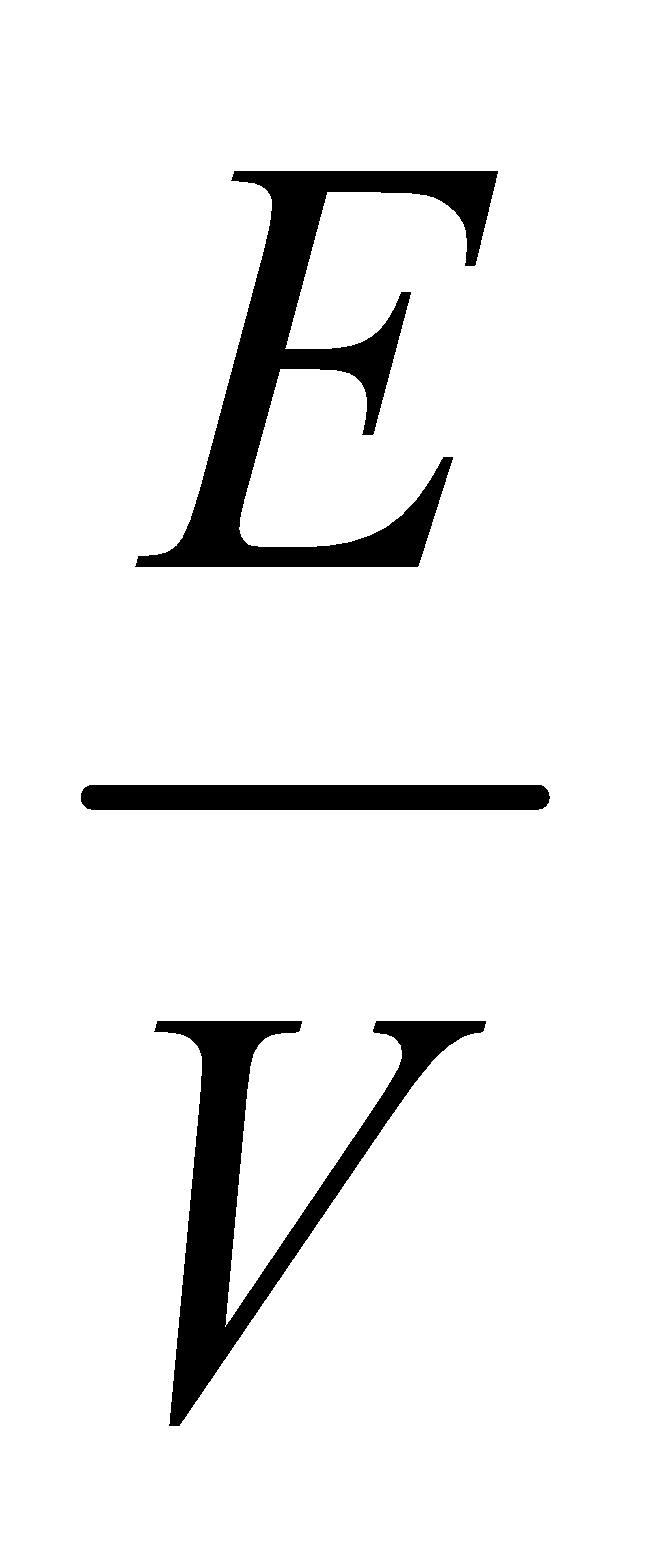
де *v* – кількість розчиненої речовини, моль;

V – об’єм розчину, л.

Використовують, наприклад, таку форму позначення молярної концентрації:

Cм (HCl) = 0,1моль/л, або 0,1М HCl.

**б) *Молярна концентрація еквівалента (нормальна концентрація) Сн [моль/л].*** Нормальна концентрація визначається числом еквівалентів речовини в 1л розчину (у формулах іноді позначається N):

Cн =  ,

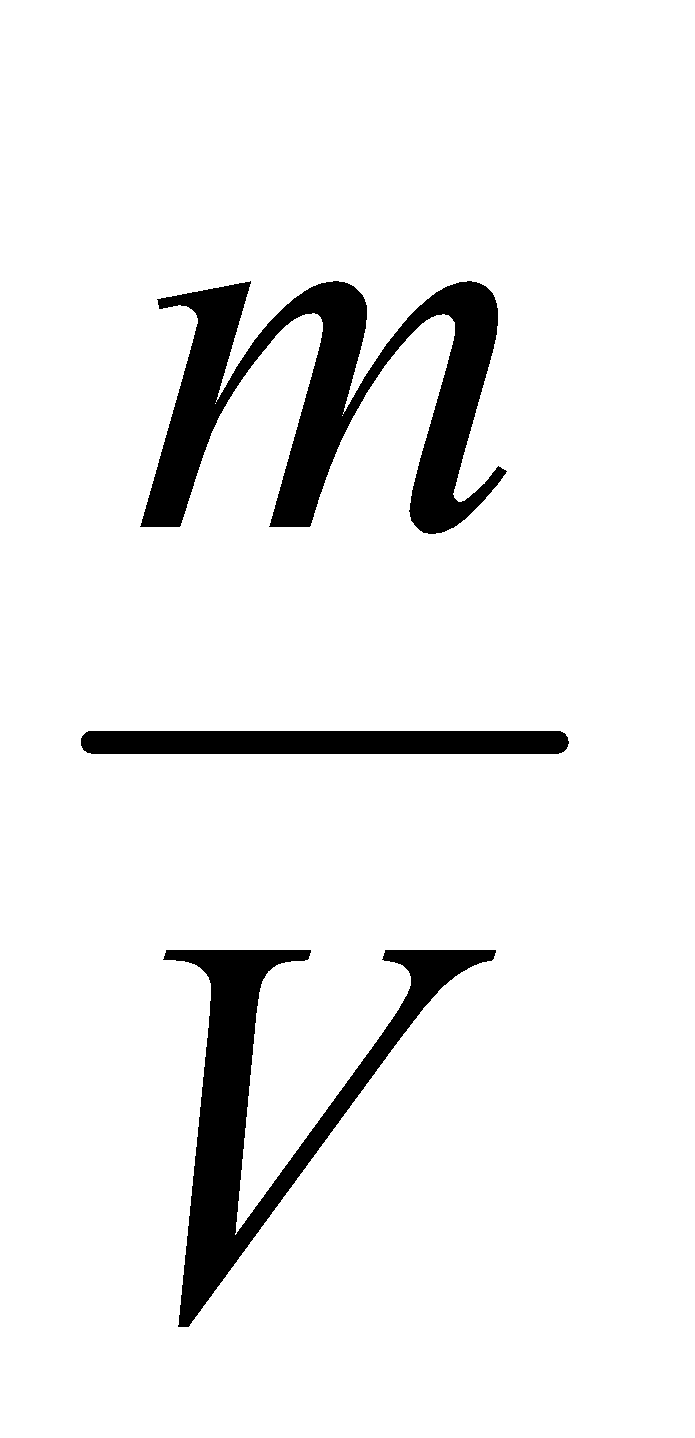
де *Е* - кількість еквівалентів розчиненої речовини, моль;

V- об’єм розчину, л.

Використовують таку формулу запису нормальної концентрації

Сн(H2SO4) = 1моль/л, або 1н H2SO4

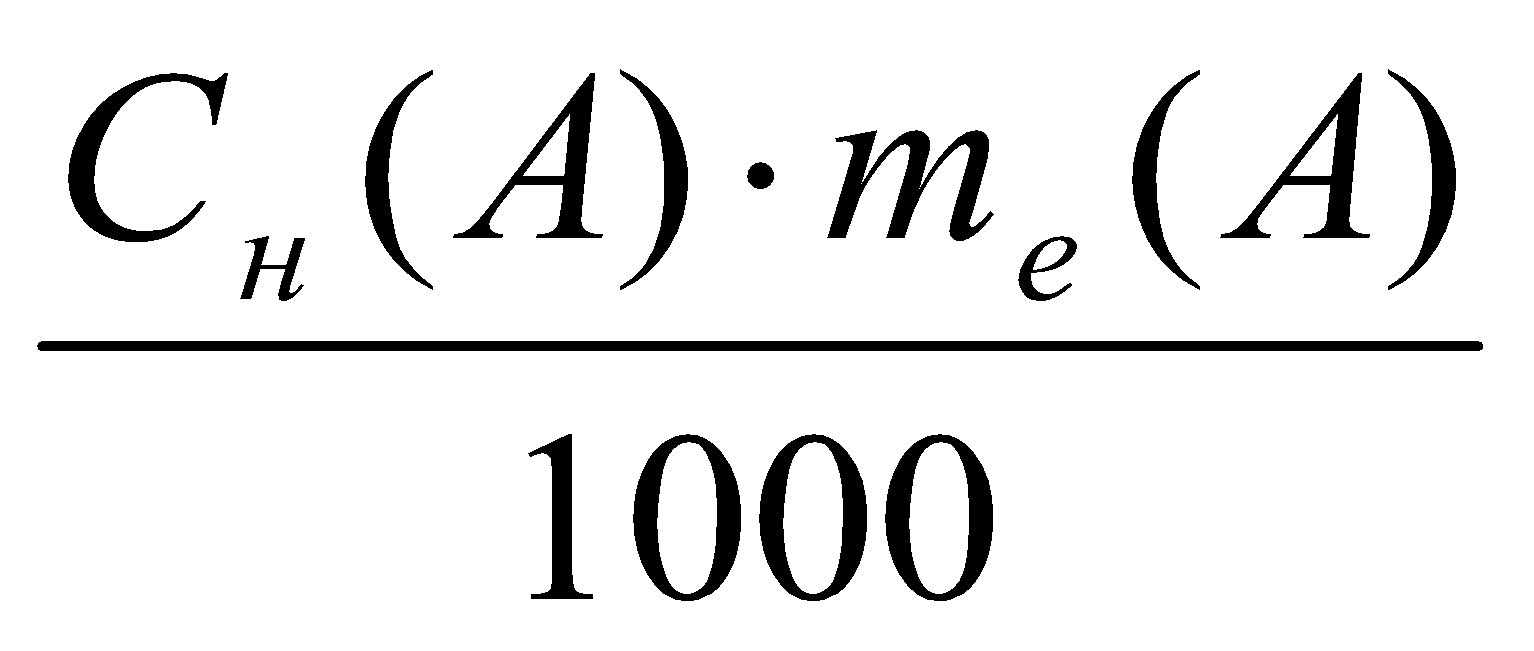
**в) *Титр розчину Т(А), [г/мл]*** (простий титр) – це маса речовини А в грамах, яка міститься в 1мл розчину А:

Т =  ,

де m – маса розчиненої речовини, г;

V – об’єм розчину, мл.

Знаючи нормальну концентрацію (А) розчину речовини А, обчислюють простий титр Т(А) за формулою:

Т(А) = 

Використовують таку форму позначення титру, наприклад, титру HCl:

T (HCl) = 0,01000г/мл.

***г) Титр по речовині, яку визначають ТА/В, [г/мл]*** – це маса речовини В в грамах, що реагує з 1мл розчину реактиву А.

Приклад форми запису титру по речовині, яку визначають:

ТHCl/NaOH

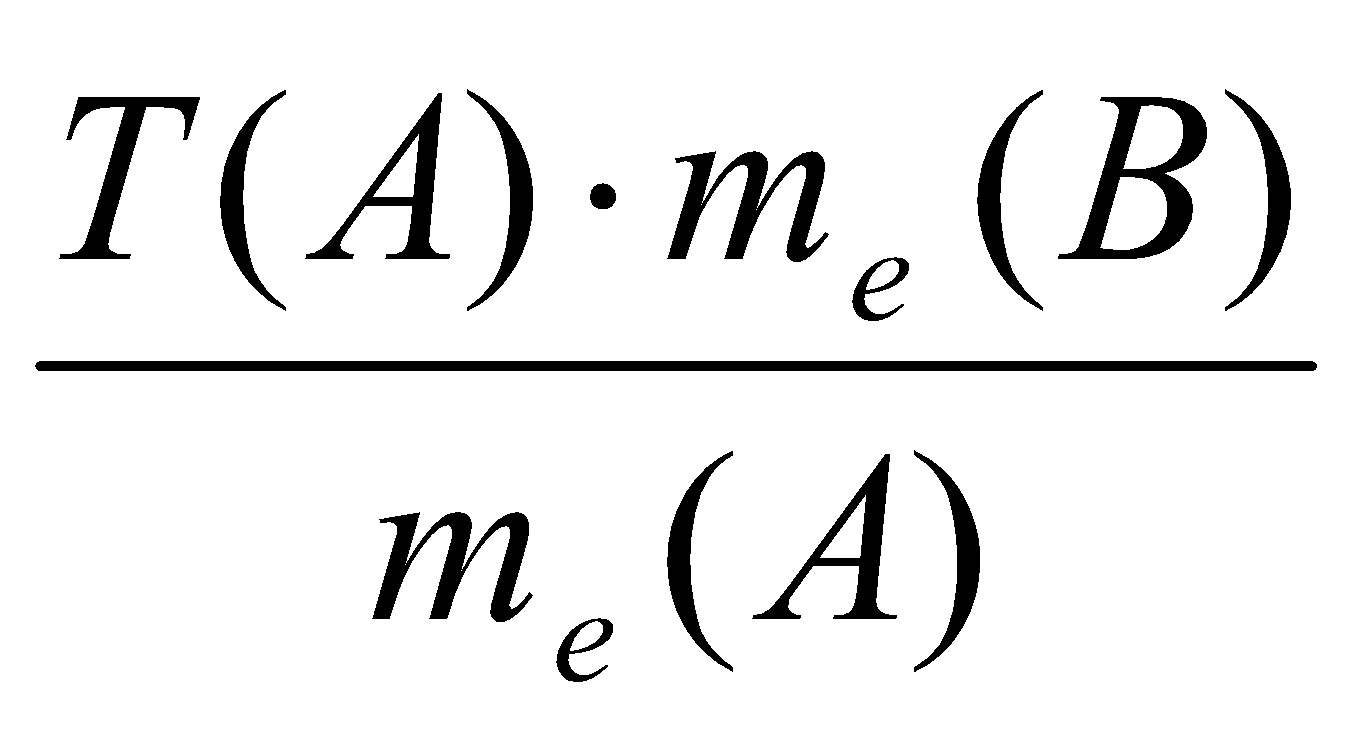
таке позначення читають: титр хлоридної кислоти за натрій гідроксидом.

Наприклад, титр хлоридної кислоти за натрій гідроксидом дорівнює:

THCl/NaOH = 0,01000г/мл

Це означає: 0,01000г NaOH титрується 1мл розчину HCl, тобто число молей NaOH, що містяться в 0,01000г NaOH дорівнює числу молей HCl, що містяться в 1мл розчину HCl, або 0,01000г NaOH реагує з 1мл розчину HCl.

Формула переходу від простого титру Т(А) до титру по речовині, яку визначають Т(А/В), має вигляд:

ТА/В =

де mе(А), mе(В) – еквівалентні маси речовин А і В, г/моль.

**Розрахунки в титриметричному аналізі**

Всі розрахунки в титриметричному аналізі базуються на понятті точки еквівалентності.

Точка еквівалентності – момент титрування, в якому число молей еквівалентів титранту дорівнює числу молей еквівалентів речовини, яку визначають.

Розрахунки проводять за законом еквівалентів для об’ємних визначень за результатами титрування. При цьому обчислюють:

* + концентрації розчинів;
  + маси речовин, які визначають.

**1.Розрахунки концентрації розчинів**

***Визначення нормальної концентрації Сн(А) через відому нормальну концентрацію Сн(В)***

Якщо розчин аліквотної частки речовини А об’ємом V(А) мл титрують розчином речовини В з відомою нормальною концентрацією *Сн*(В), об’єм розчину V(В) мл речовини В знаходять за результатами титрування.

Нормальну концентрацію розчину речовини А обчислюють так:

Сн(A)·V (A) = Сн(B)·V (B)

Звідси розраховують нормальну концентрацію *Сн*(А) розчину речовини А:

Сн (A) = Сн (B)·V (B)/V (A)

**2.Розрахунки маси речовин за результатами титрування**

Визначення маси речовин проводять:

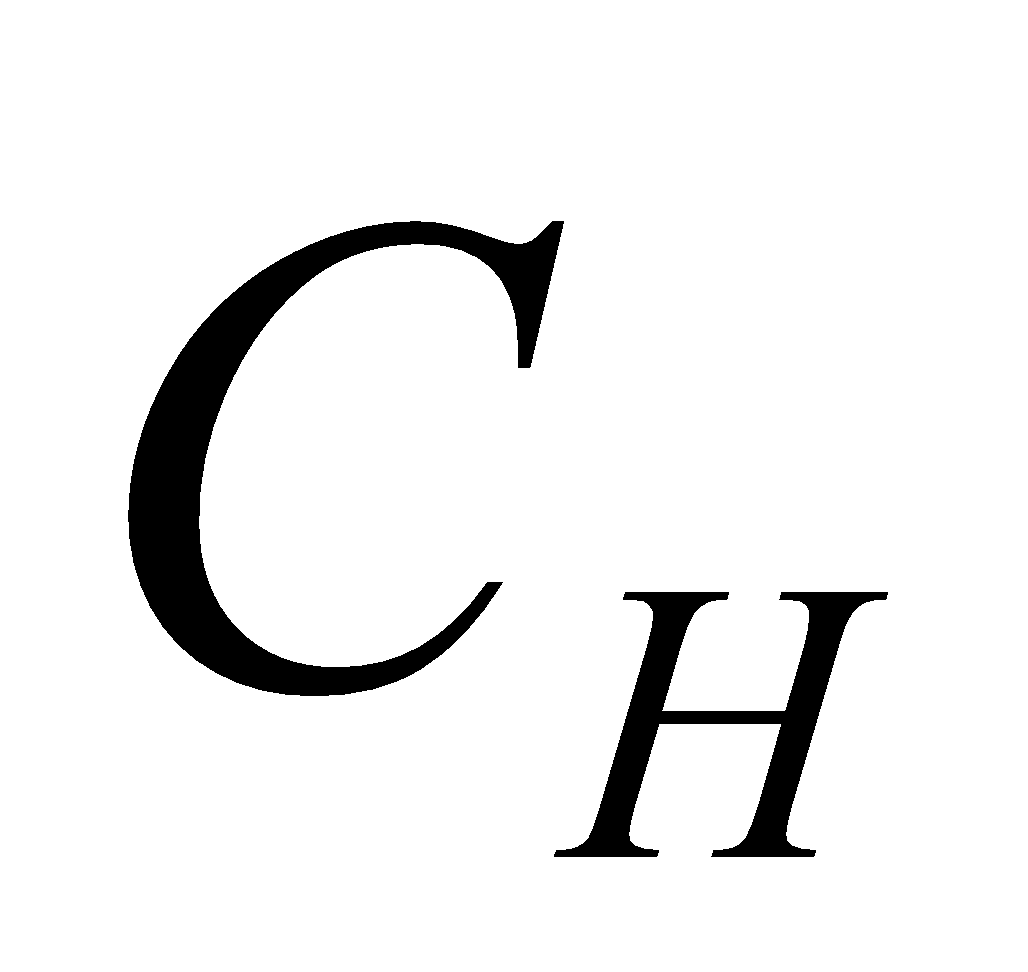
- за результатами титрування аліквотної частки розчину;

- за результатами титрування окремої наважки.

***а) Визначення маси за результатами титрування аліквотної частки***

Коли відомі концентрація титранту В, об’єми V(В) і аліквотної частки V(А), в точці еквівалентності маємо:

Сн(A)·V (A) = Сн (B)·V (B).

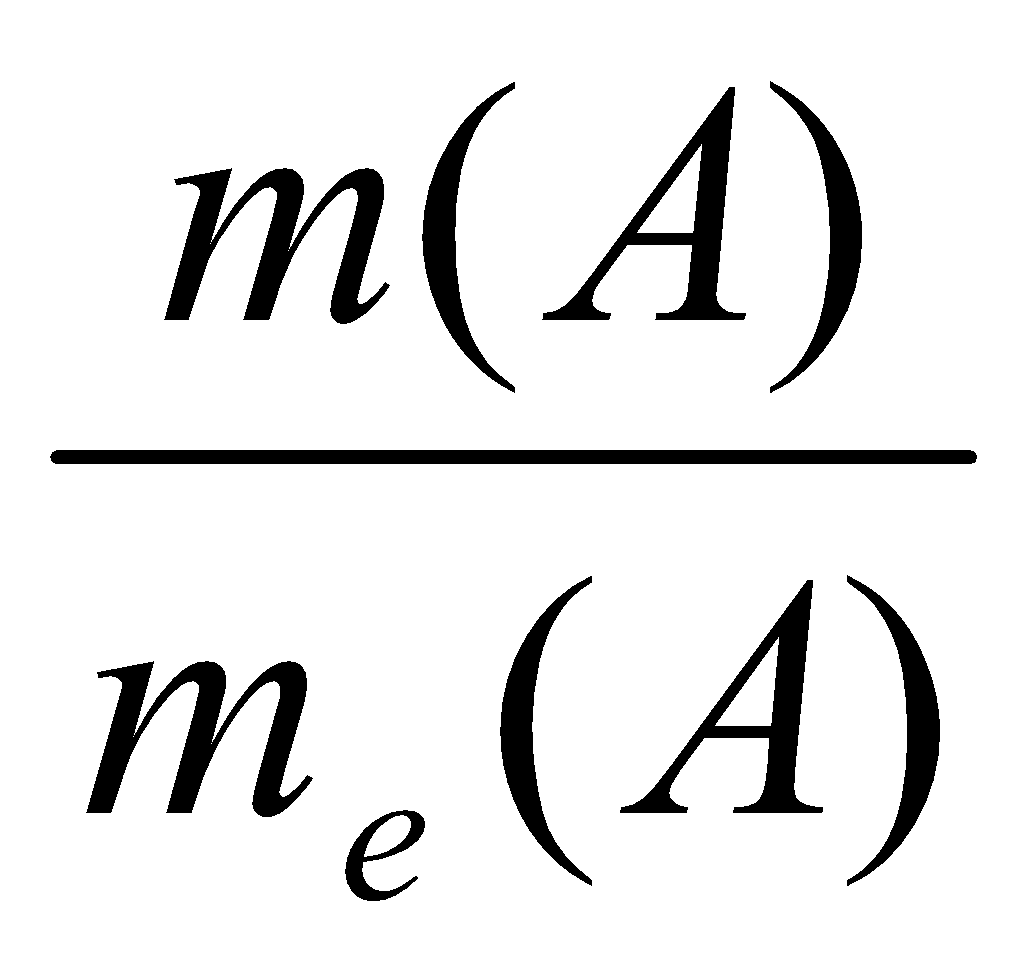
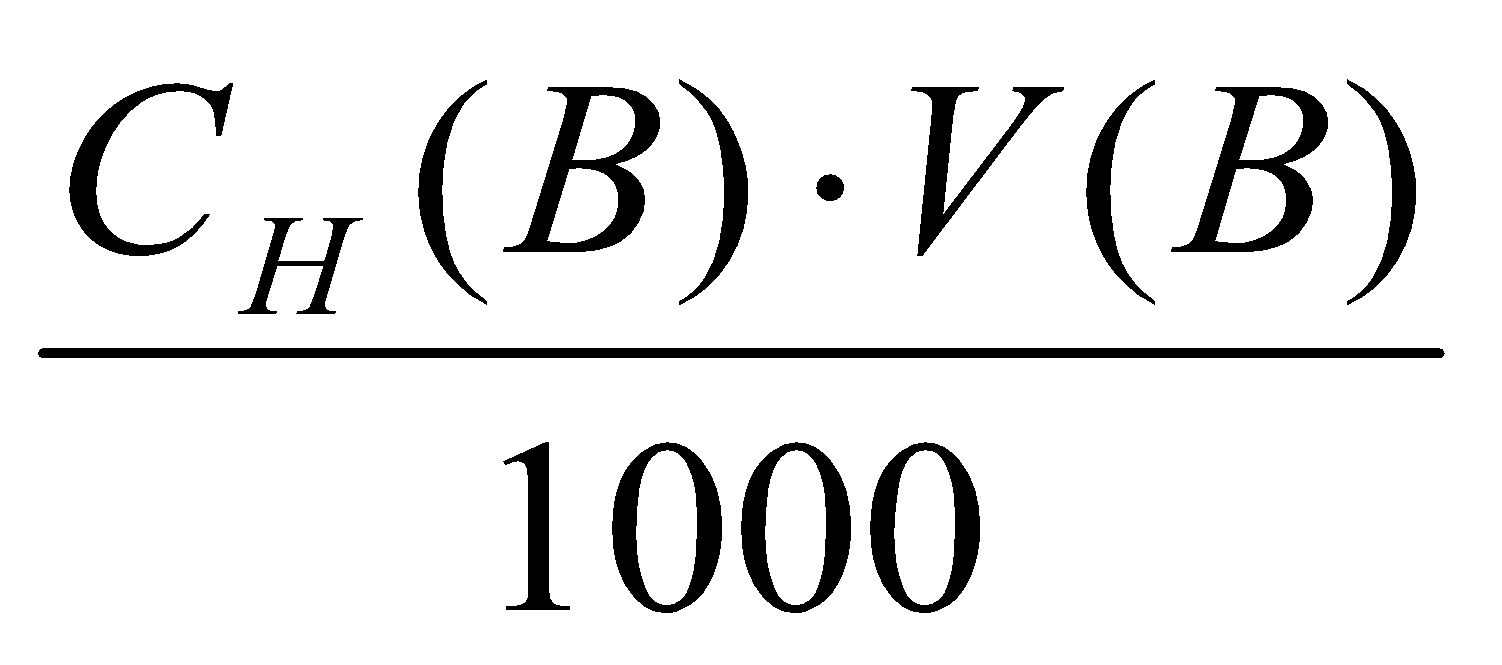
тоді: m (A) = (B)·V (B)·mе (A)/V (A),

де mе (А) – молярна маса еквіваленту речовини А, г/моль.

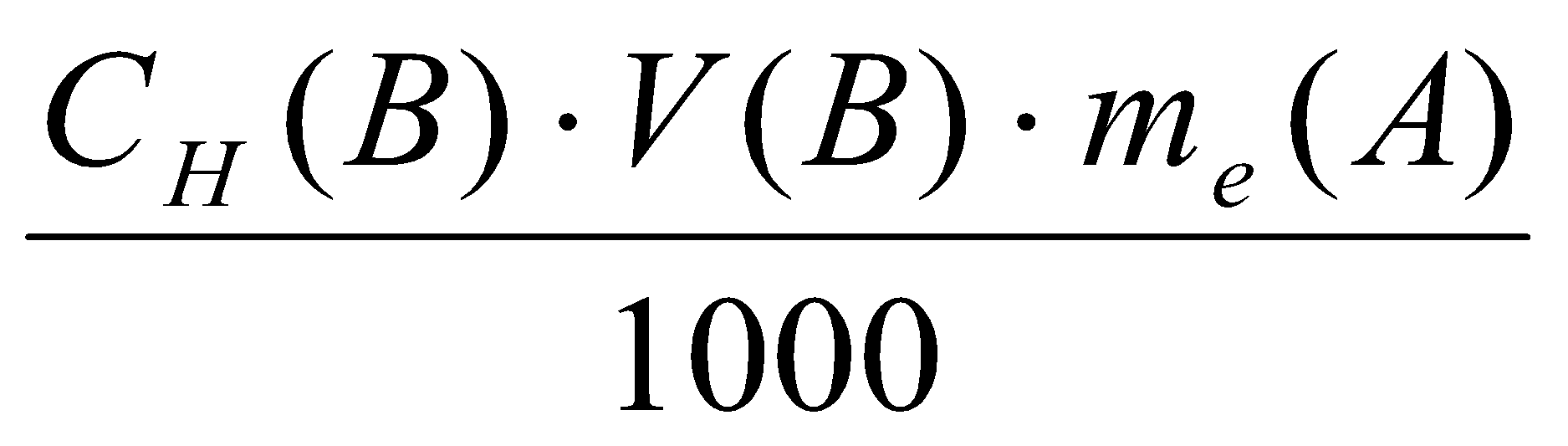
***б) Визначення маси речовини за результатами титрування точної маси наважки***

Коли відомі концентрація робочого розчину В і об’єм V(В), в залежності від способу вираження концентрації розчину В використовують наступні формули визначення маси:

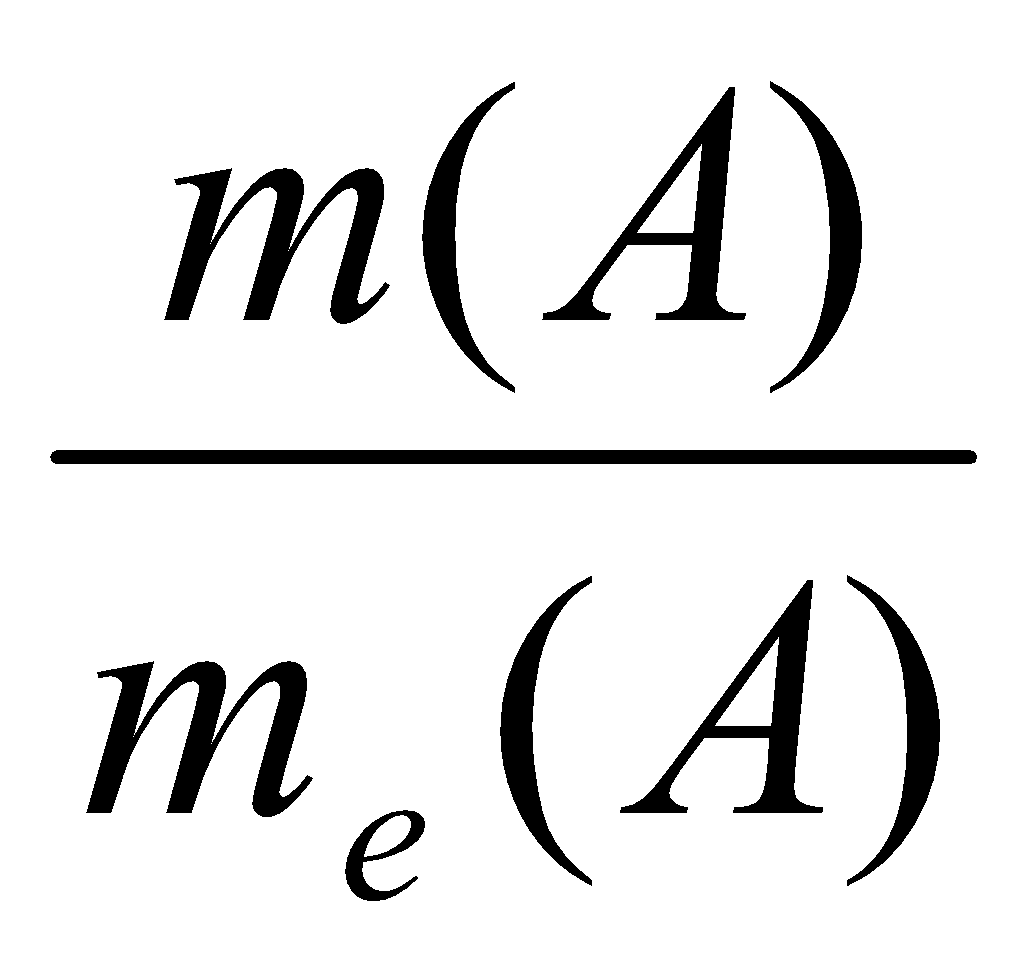
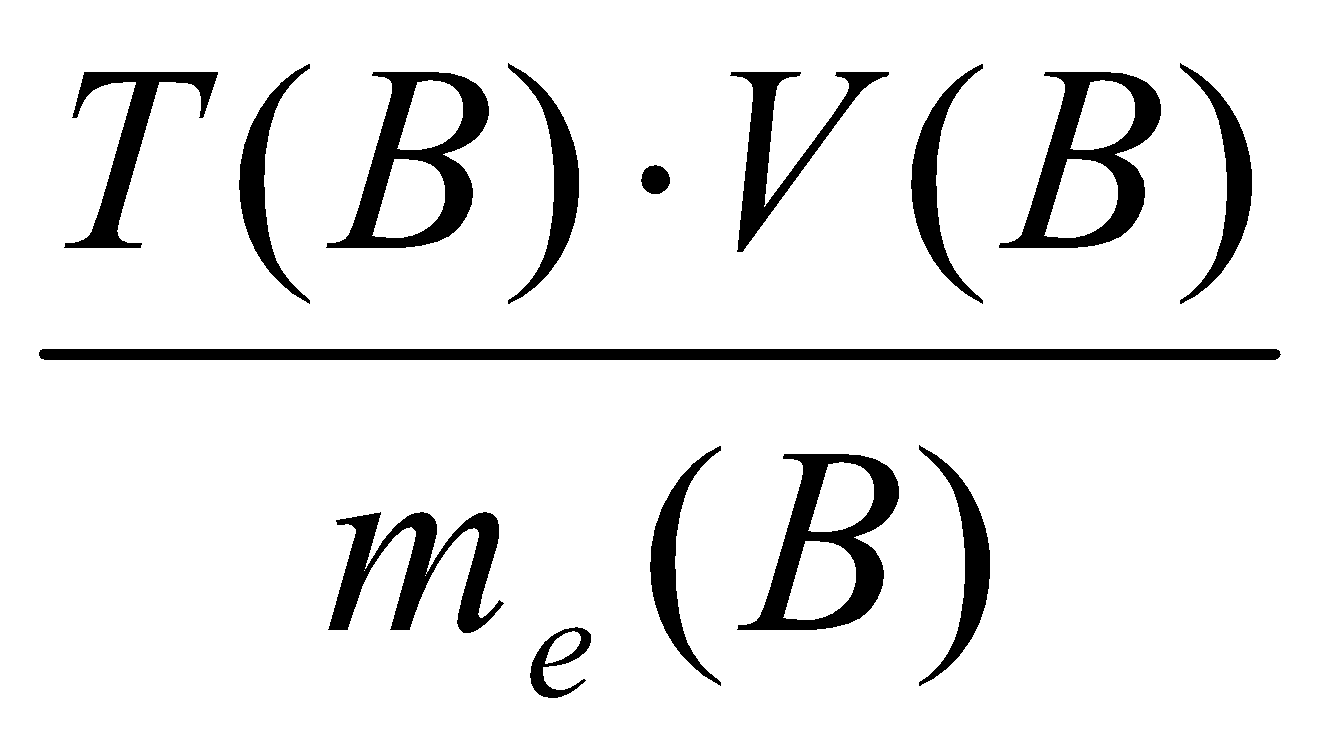
* *концентрація титранту В виражена через нормальну концентрацію Сн(В).*
* *В точці еквівалентності маємо:*

** =**

тоді:

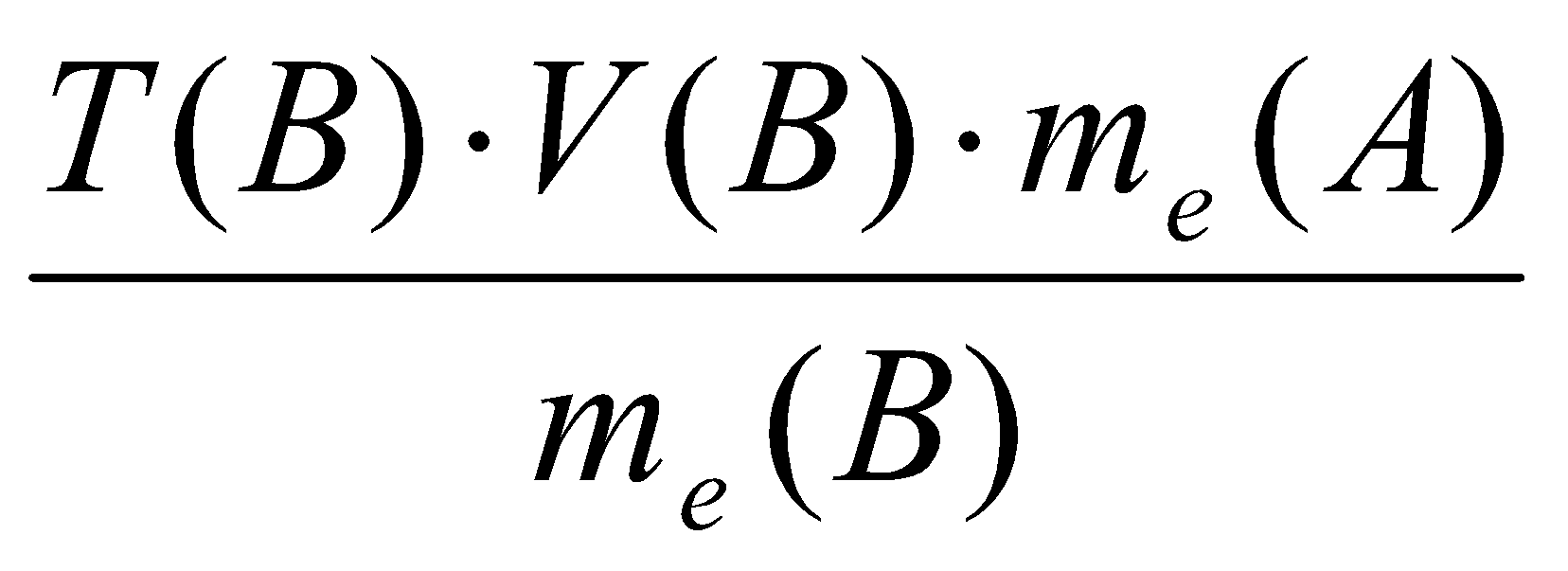
m(A) **=**

* *концентрація робочого розчину В виражена через титр Т (В). В точці еквівалентності справедлива рівність*:

** = **,

де me(В) – молярна маса еквіваленту речовини В.

Тоді:

m (A) **=**

* *концентрація робочого розчину виражена через титр, виражений в грамах визначуваної речовини Т (В/А):*

m (A) = T (B/A)·V (B)

Коли ж титрується не вся кількість визначуваної речовини, а лише частка її, яка міститься в аліквоті розчину, враховують співвідношення:

Vк

Vп,

де Vк – об’єм мірної колби, мл; Vп – об’єм піпетки Мора, мл.

Тоді:

*m (A) = T (B/A)·V(В) Vк*

Vп

**Способи приготування титрантів**

За способом приготування титровані розчини діляться на *первинні стандартні розчини, вторинні стандартні розчини і фіксанальні*.

*Первинні стандартні розчини* – це розчини, які отримують розчиненням наважки вихідної речовини, взятої на аналітичних вагах, в мірній колбі заданого об’єму.

*Первинні стандартні (вихідні) речовини* – це речовини, які відповідають таким вимогам:

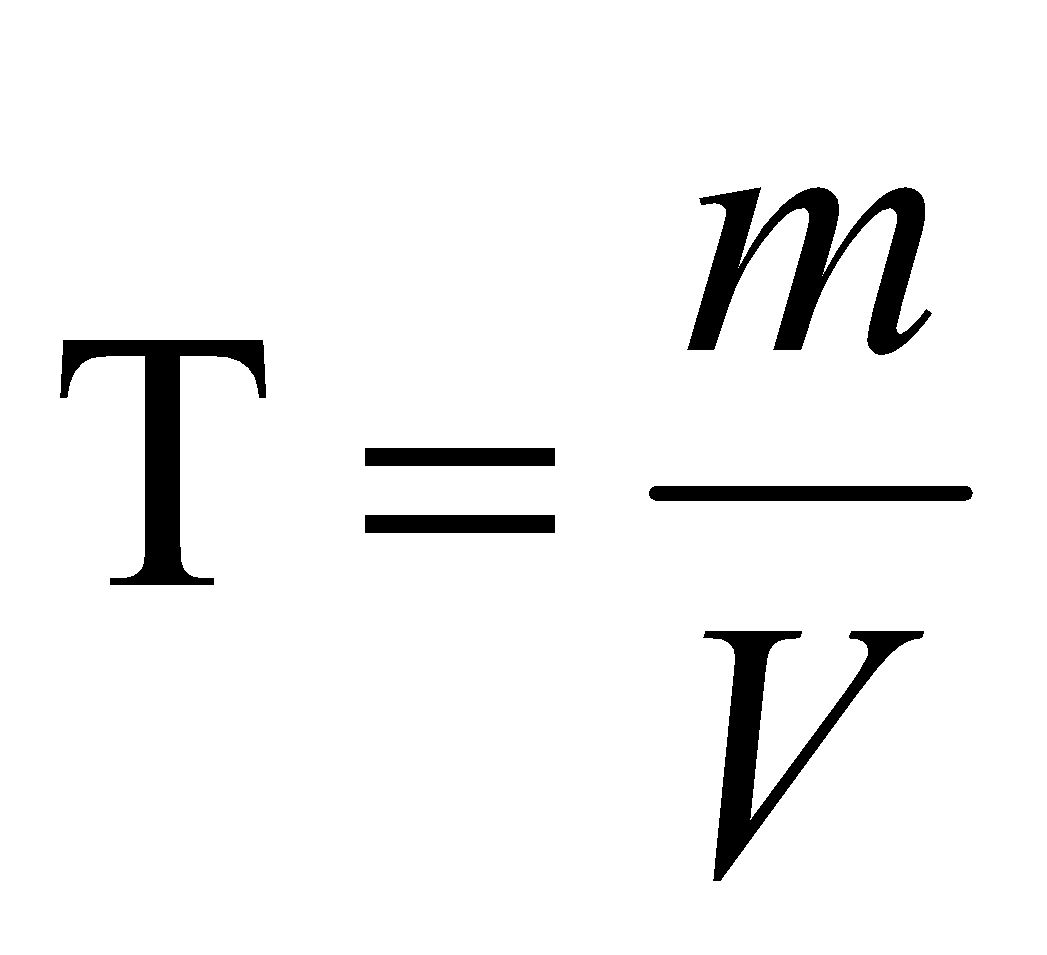
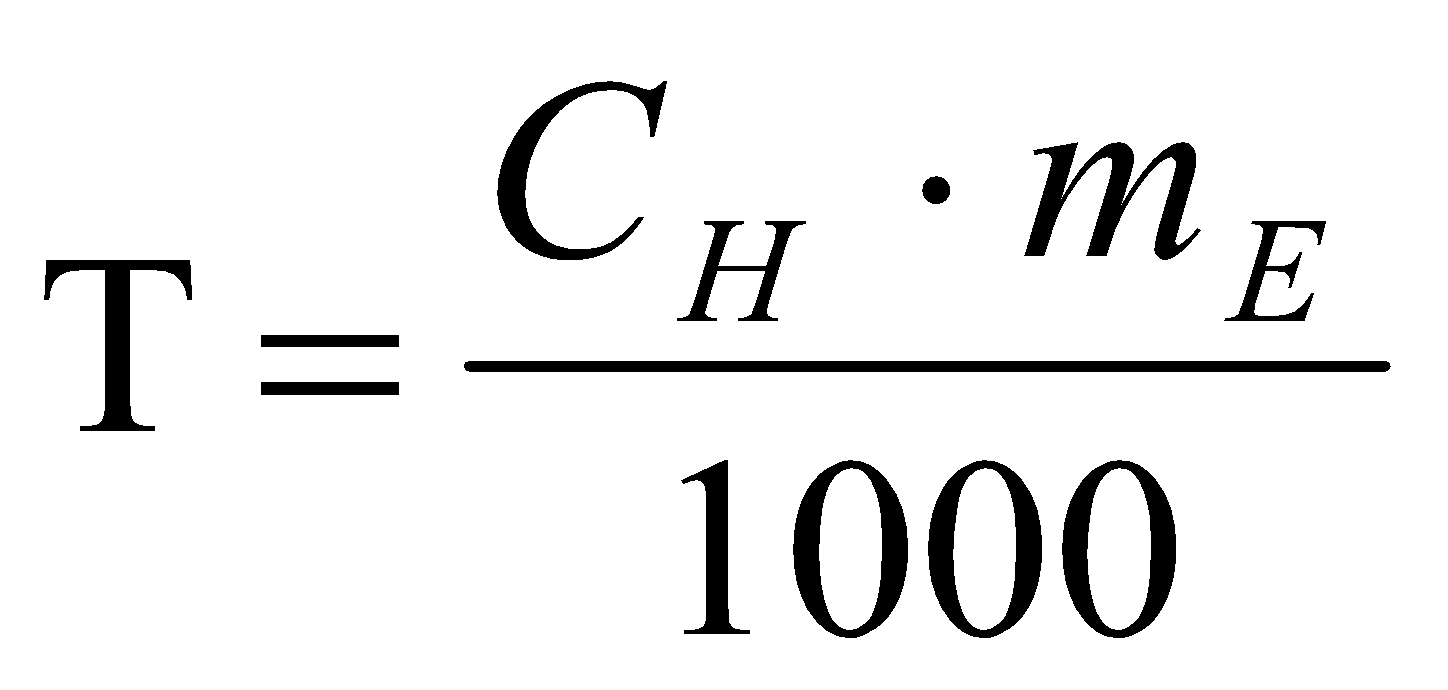
- відповідність складу речовини її хімічній формулі;

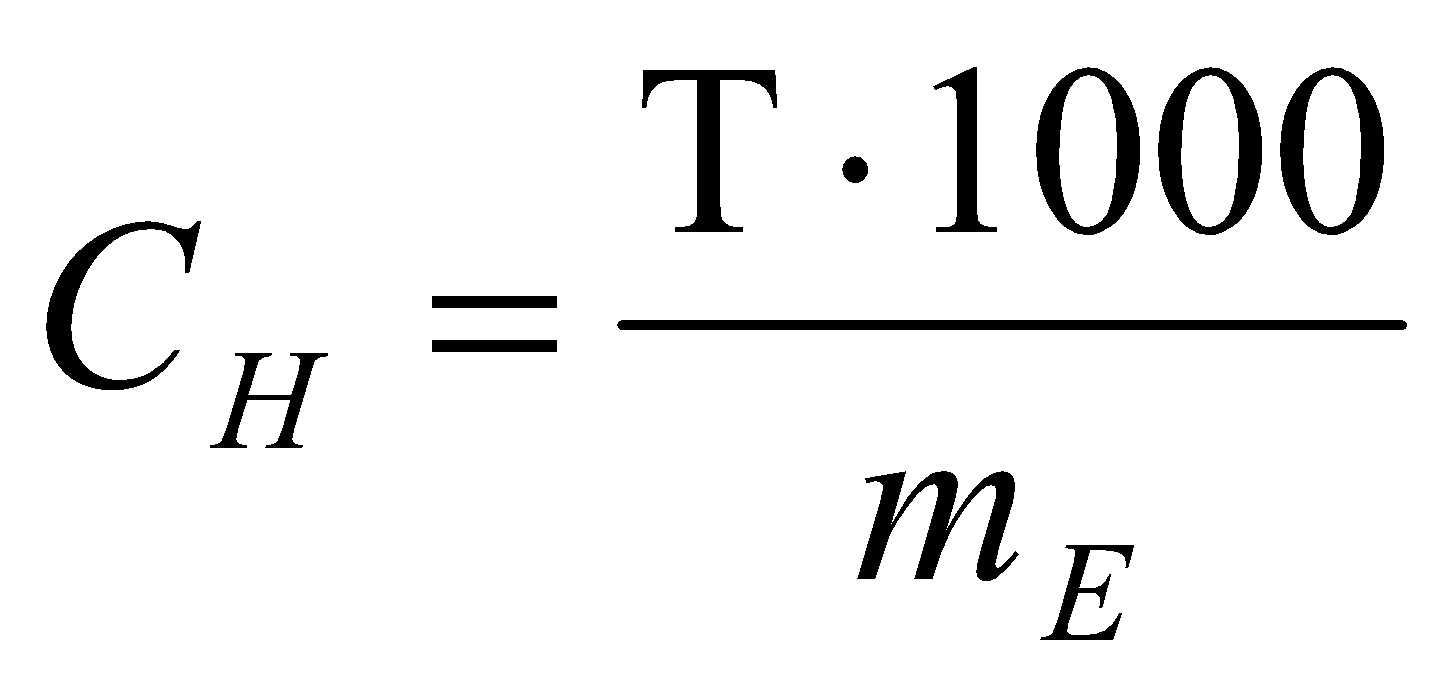
- стійкість речовини як в сухому вигляді, так і в розчині;

- бажано, щоб вона мала якомога більшу молярну масу еквівалента.

Приклади вихідних речовин: Na2B4O7·10H2O; Na2CO3; H2C2O4·2H2O; K2Cr2O7 та інші.

Розрахунки нормальної концентрації первинного стандартного розчину.

; ;

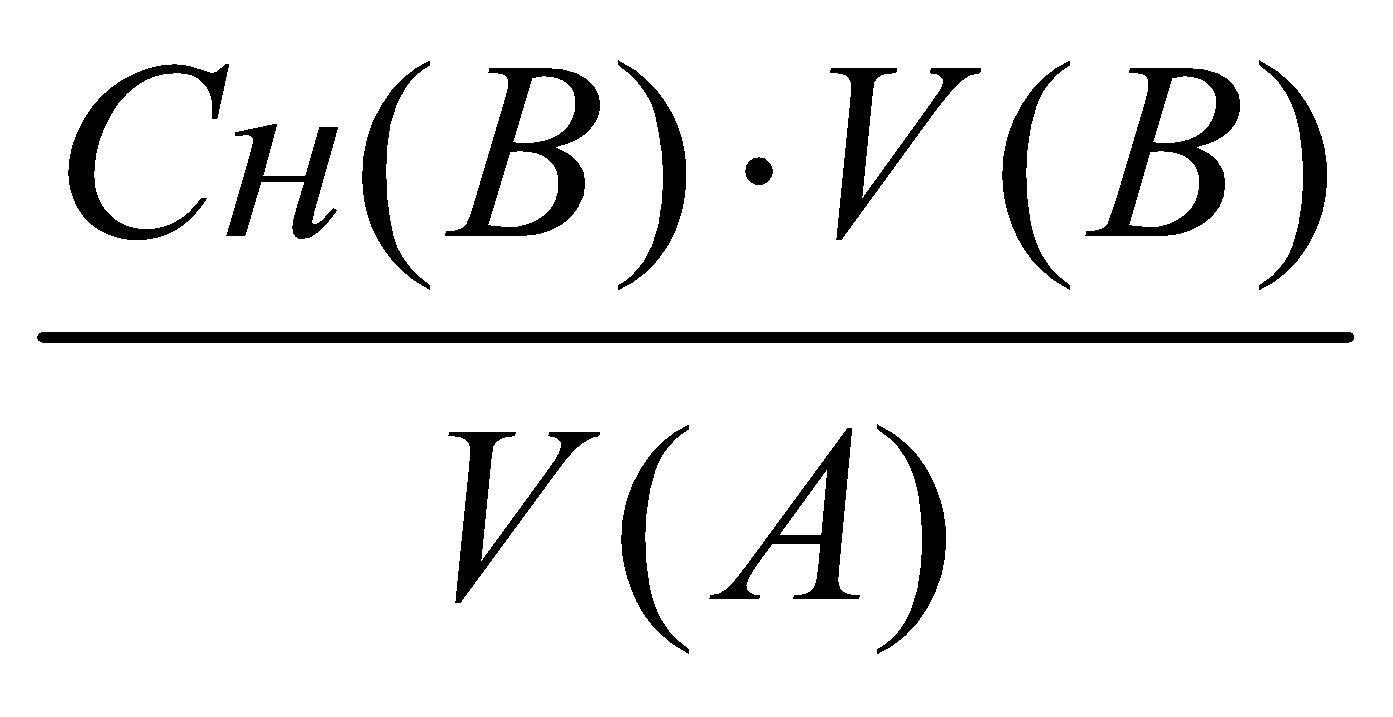
.

*Вторинні стандартні розчини є* розчини, точну концентрацію яких визначають за допомогою розчину вихідної речовини шляхом титрування.

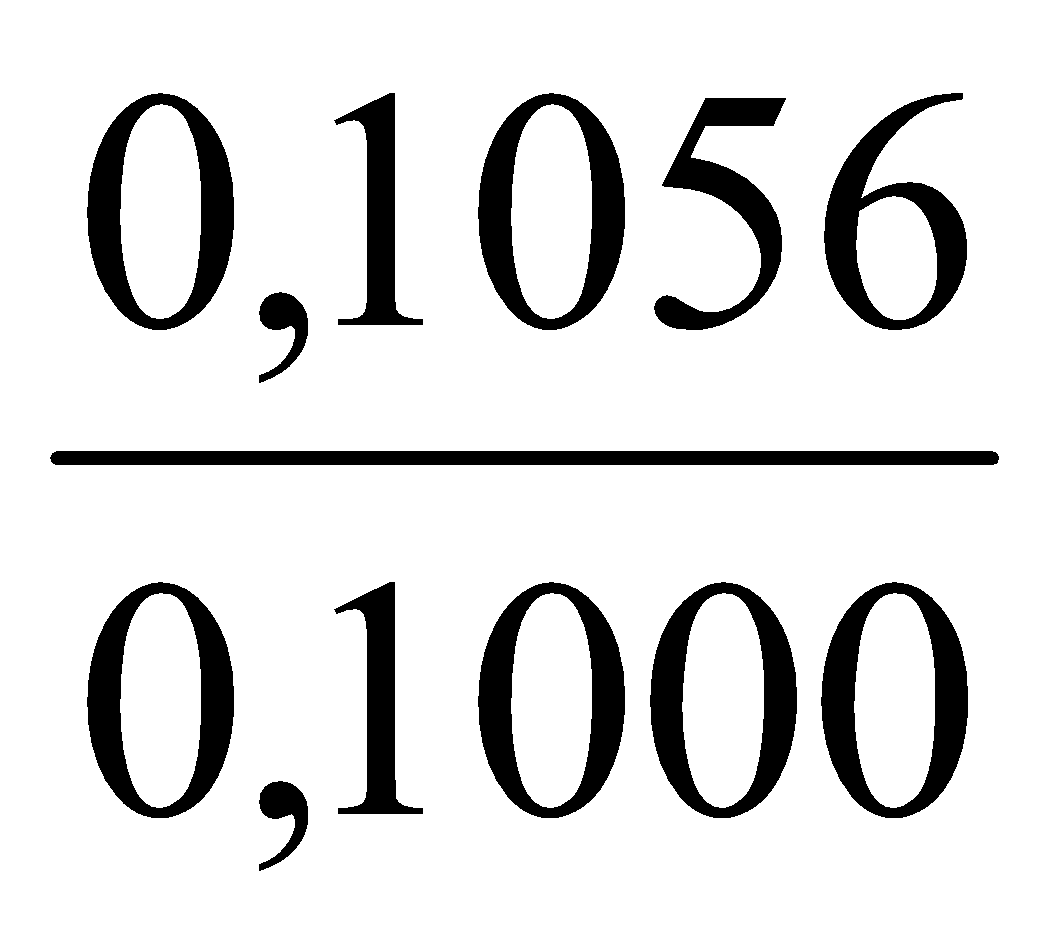
Розрахунки нормальної концентрації вторинного стандартного розчину.

*Сн(A)·V (A) = Сн(B)·V (B)*

Звідси розраховують нормальну концентрацію *Сн*(А) розчину речовини А:

*Сн (A) = *

Поправковий коефіцієнт К (або F) – число, що показує відношення практичної концентрації (Сн)пр речовини в розчині до її теоретичної концентрації (Сн)теор. Наприклад, потрібно приготувати розчин з теоретичною концентрацією 0,1000моль/л. Практично приготовлений розчин з концентрацією 0,1056 моль/л. Тоді

К=  = 1,056

*Фіксанальні розчини* – це розчини, які отримують розчиненням 0,1 еквівалента маси речовини, що міститься в запаяній скляній ампулі, в мірній колбі ємністю 1л.

**Контрольні запитання і завдання**

1. У чому полягає суть титриметричного аналізу?
2. Наведіть класифікацію титриметричних методів.
3. Що таке робочі розчини, і якими методами їх готують?
4. Які вимоги становлять до первинних стандартів?
5. Що таке вторинні стандарти?
6. Як проводять пряме титрування?
7. Що таке обернене титрування?
8. У чому полягає особливість методики титрування замісника?
9. Як визначити концентрацію титранту?
10. Вимоги до реакцій, які застосовують у титриметрії.

Методи кислотно-основного титрування

До методу кислотно-основного титрування відносять усі титриметричні визначення, в основі яких лежить реакція:

Н+ + ОН- = Н2О

(Н3О+ + ОН- = 2Н2О)

Для кількісних визначень використовуються розчини точно визначених концентрацій. Розчини таких кислот, як хлоридна, сульфатна, а також лугів (NaOH, KOH) не можна приготувати розчиненням точно зваженої кількості в певному об’ємі розчинника. Звичайно готують розчини приблизно заданої концентрації, а потім встановлюється їх точна концентрація.

Для встановлення концентрації розчинів, застосованих в об’ємному аналізі, використовують так звані вихідні або встановлюючі речовини, які можуть бути легко одержані в чистому вигляді, не змінюють свій склад внаслідок розкладання або звітрювання, не розсипаються на повітрі, мають високу молекулярну масу. Концентрацію розчинів лугів визначають використовуючи в якості вихідних речовин оксалатну, янтарну кислоти, калій біфталат та інші, а для встановлення концентрації розчинів кислот в якості вихідних речовин застосовують натрій тетраборат (буру), соду тощо.

Індикатори методу нейтралізації. Вибір рН-індикаторів

*Точку еквівалентності* в методі кислотно-основного титрування визначають за допомогою кислотно-основних індикаторів, тобто *рН-індикаторів.*

*рН-індикатори* - це органічні речовини, які мають характер кислот, основ або амфолітів, що змінюють своє забарвлення залежно від рН розчину. Індикатор підбирають для титрування враховуючи основні характеристики: інтервал переходу й показник титрування.

*Інтервал переходу рН-індикатора* - це інтервал значень рН, в якому різко змінюється забарвлення індикатора. Інтервал переходу розраховується за формулою:

*рНінд**= рКінд ± 1*

де *рКінд* - силовий показник індикатора;

*рКінд* = *-1g* *Кінд*

*Показник титрування (рТ)* - це значення рН, при якому спостерігається різка зміна забарвлення індикатора і закінчується титрування з ним.

*Вибір індикатора.* Індикатор підбирають таким чином, щоб зміна забарвлення індикатора відбувалась в межах стрибка титрування (0,1% в той чи інший бік від точки еквівалентності) або в точці еквівалентності.

Щоб вибрати індикатор, необхідно:

- написати рівняння реакції;

- розрахувати значення рН розчину в межах стрибка титрування,

- визначити рН розчину в точці еквівалентності.

рН-індикатор вибирають таким чином, щоб інтервал переходу індикатора знаходився в межах стрибка титрування.

Якщо обчислюють рН розчину в точці еквівалентності, для титрування вибирають той індикатор, у якого величина рТ дорівнювала б величині рН розчину в точці еквівалентності або знаходилася в межах рТ±0,3.

Таким чином, для вибору індикатора дуже важливо вміти розрахувати рН розчину в процесі титрування або визначати рН в точці еквівалентності.

Характеристика кривих титрування за

методом кислотно-основного титрування

*Кривою титрування* називається графічне зображення зміни рН розчину залежно від об'єму доданого розчину титранта (або відсотків відтитрованості) в процесі поступового титрування. Криві титрування характеризуються різкою зміною рН розчину поблизу точки еквівалентності - стрибком титрування.

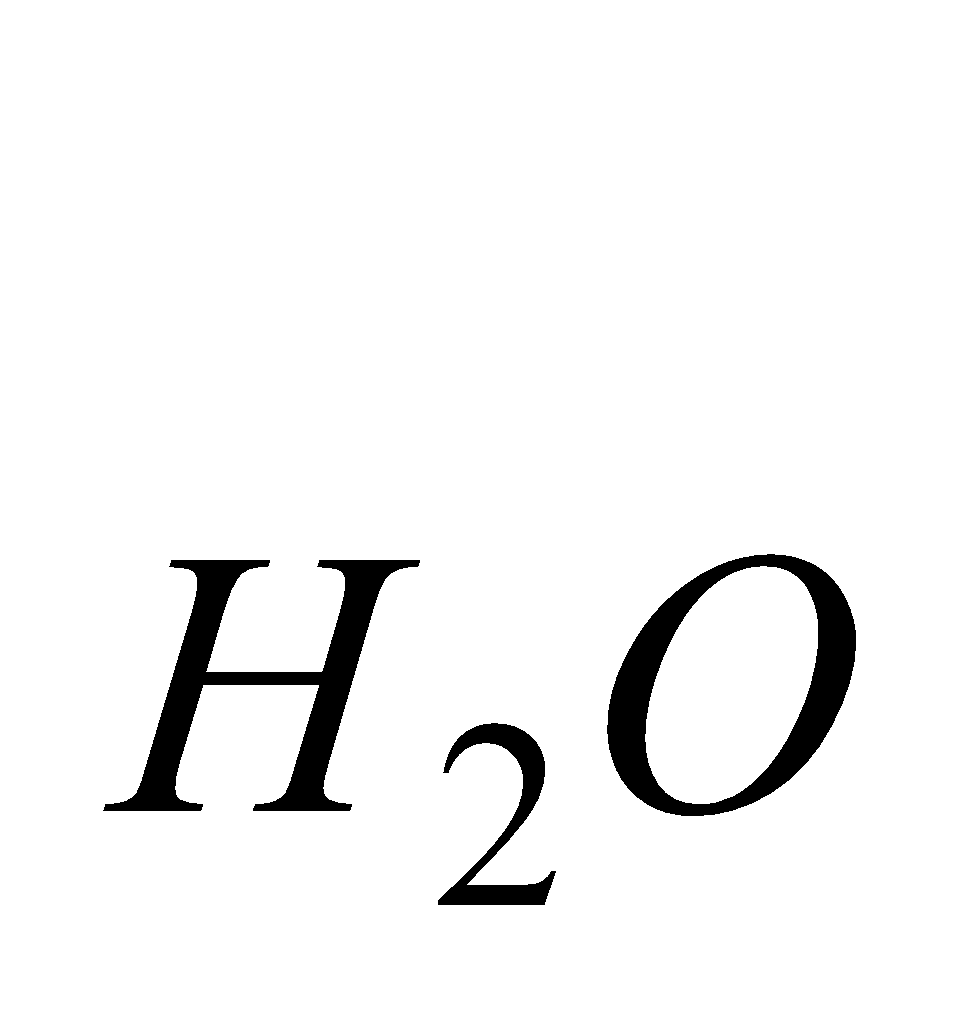
*Стрибок титрування* обчислюється в інтервалі 0,1% невідтитрованої речовини і 0,1% надлишку титранта.

Величина стрибка титрування залежить:

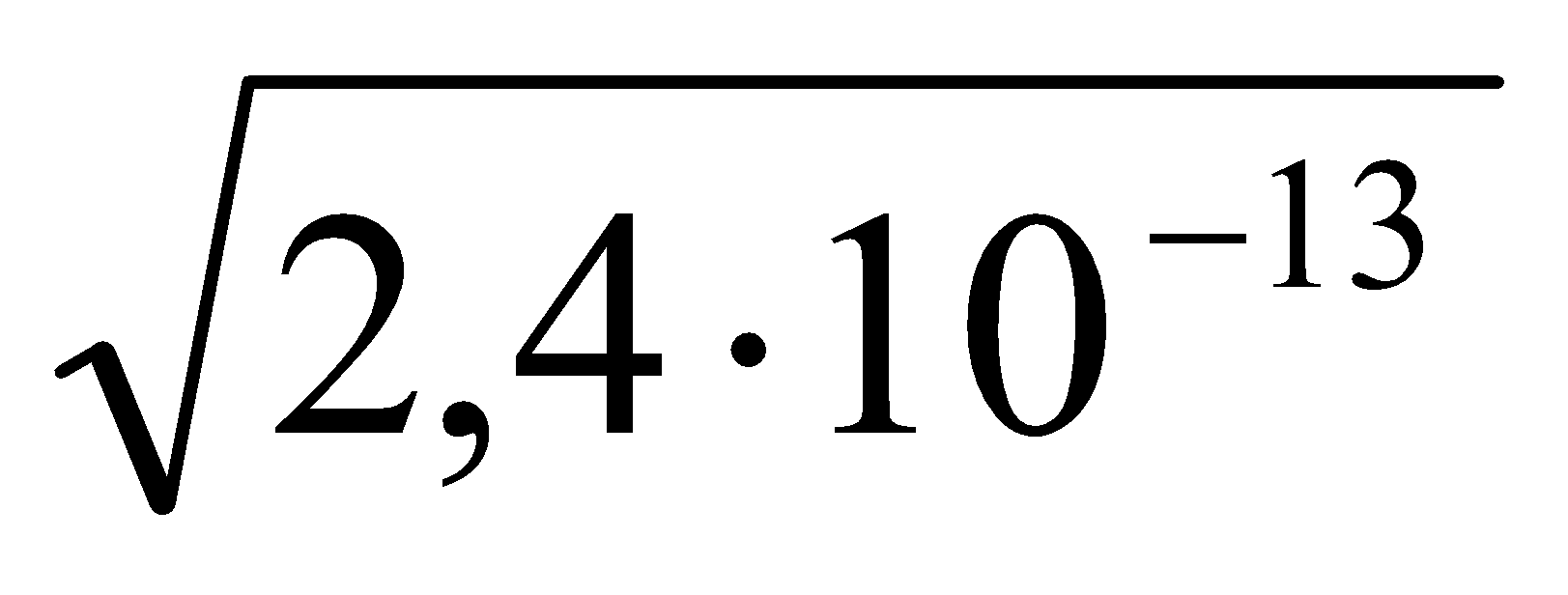
-від сили кислоти й основи, тобто їх здатності дисоціювати (Кд): чим сильніше кислота, тим більший стрибок;

-від концентрації: чим більша концентрація, тим більший стрибок;

-від температури: з підвищенням температури стрибок зменшується.

Останнє обумовлено тим, що іонний добуток води (К) дорівнює 10-14 при 25°С. З підвищенням температури іонний добуток води зростає і при 80°С, наприклад, дорівнює 2,4·10-13.

При титруванні розчину сильної кислоти лугом при 80°С рН розчину в точці еквівалентності дорівнює не 7, а 6,31:

рН = -lg  = 6,31

До точки еквівалентності рН розчину від температури не залежить, в точці ж еквівалентності і після точки еквівалентності - чим вища температура, тим менша величина рН розчину, тим вужчий стрибок титрування.

Криві титрування використовуються для вибору рН-індикатора. Інтервал переходу і рТ індикатора повинні знаходитись в межах стрибка титрування.

Приготування приблизно 0,1н розчину натрій гідроксиду

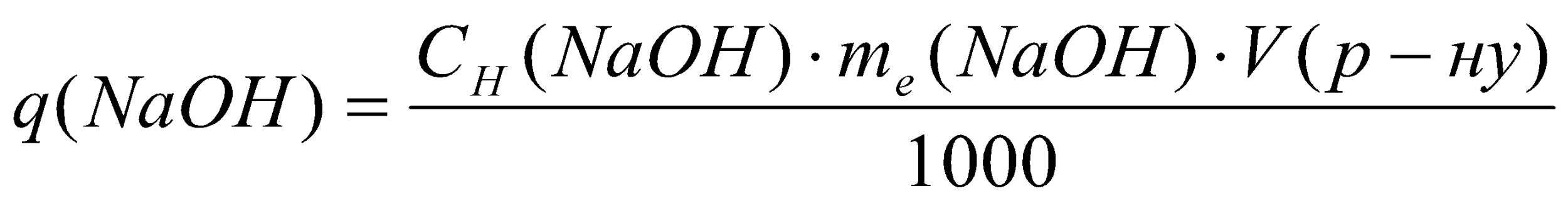
Натрій гідроксид не володіє властивостями вихідних речовин, він гігроскопічний і легко реагує з вуглекислим газом повітря. В зв’язку з цим натрій гідроксид завжди містить мінливу кількість вологи та карбонатів. Окрім цього в натрій гідроксиді часто бувають інші домішки, наприклад, хлориди, сульфати тощо. Тому спочатку готують приблизно 0,1н розчин натрій гідроксиду, а точну концентрацію встановлюють за вихідною речовиною: оксалатною, цитратною кислотами або калій біфталатом.

Для приготування робочого розчину натрій гідроксиду, що не містить домішок карбонатів, застосовують наступний засіб. 50 г сухого натрій гідроксиду розчиняють під час сильного перемішування в 50 см3 води та переливають розчин у високий циліндр, який добре закривають пробкою. Через деякий час натрій карбонат осаджується на дні циліндру, а прозорий розчин лугу над осадом не містить домішків натрій карбонату.

Вимірявши ареометром щільність одержаного розчину, за таблицею визначають його концентрацію. Потім розраховують необхідну кількість цього розчину, відбирають обережно піпеткою та розбавляють водою так, щоб отримати приблизно 0,1н розчин.

Розчин натрій гідроксиду, що містить небагато карбонатів, можна приготувати наступним чином.

Розраховують наважку NaОН, необхідну для приготування 500 мл 0,1н розчину:

.

Надівши захисні окуляри, відважують на технічних терезах натрій гідроксид в кількості, що трохи перевищує необхідну для приготування 0,1н розчину. Наприклад, на 1 дм3 0,1н розчину беруть замість 4г натрій гідроксиду – 5-6г. Наважку переносять у склянку та швидко споліскують 2-3 рази невеликими порціями води, яку виливають. Натрій гідроксид, який залишився, переводять у мірну колбу та доводять об’єм розчину до риски водою, що не містить вуглекислого газу. Для цього воду попередньо кип’ятять й охолоджують.

Стандартизація розчину натрій гідроксиду за оксалатною кислотою

Визначення концентрації натрій гідроксиду засновано на взаємодії натрій гідроксиду і певної кількості оксалатної кислоти (Н2С2О4 . 2Н2О).

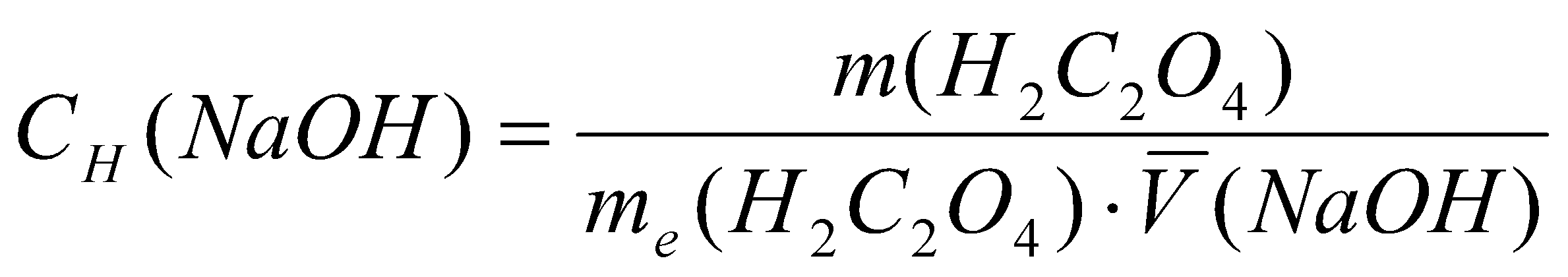
Напишіть рівняння реакції.

Момент еквівалентності визначається за допомогою індикатора фенолфталеїну або темно-синього, так як у точці еквівалентності утворюється сіль сильної основи та слабкої кислоти, що повідомляє розчину лужну реакцію.

**Хід аналізу**

У бюретку наливають розчин лугу. До ряду конічних колб місткістю 250 см3 беруть наважки сухої оксалатної кислоти рівні 0,1-0,2г, зважують на аналітичних терезах з точністю до 4-го знаку. Оксалатну кислоту розчиняють у 30-40 см3 охолодженого свіжого окропа, додають 2-3 краплі розчину фенолфталеїну та титрують лугом до з’явлення блідо-рожевого кольору, стійкого протягом 30 секунд. Титрування необхідно проводити за можливістю швидко та не слід перемішувати розчин надто інтенсивно, уникаючи поглинання ним вуглекислого газу з повітря.

Всі отримані результати заносять в лабораторний журнал в вигляді таблиці і розраховують нормальність розчину лугу за формулою:



Приготування розчину хлоридної кислоти заданої концентрації та стандартизація його за бурою (натрій тетраборату декагідратом)

Розчин хлоридної кислоти не можна приготувати розчиненням точно виваженої кількості концентрованої кислоти в певному об’ємі розчинника, тому спочатку готують розчин приблизної концентрації, а потім уточнюють його концентрацію за якою-небудь вихідною речовиною. Частіше в якості вихідної речовини для перевірки концентрації хлоридної кислоти використовують натрій тетраборат (буру) Na2B4O7\*10H2O.

Під час розчинення цієї солі у воді відбувається реакція:

В4О72- + 5Н2О = 2Н2ВО3- + 2Н3ВО3

Таким чином, розбавлений розчин натрій тетраборату можна розглядати як розчин борної кислоти (К = 6,4\*10-10), напіввідтитрований сильною основою (буферний розчин), тобто як розчин кислоти та спряженої з ним основи. При додаванні кислоти в розчин натрій тетраборату відбувається протолітична реакція:

Н2ВО3- + Н+ = Н3ВО3

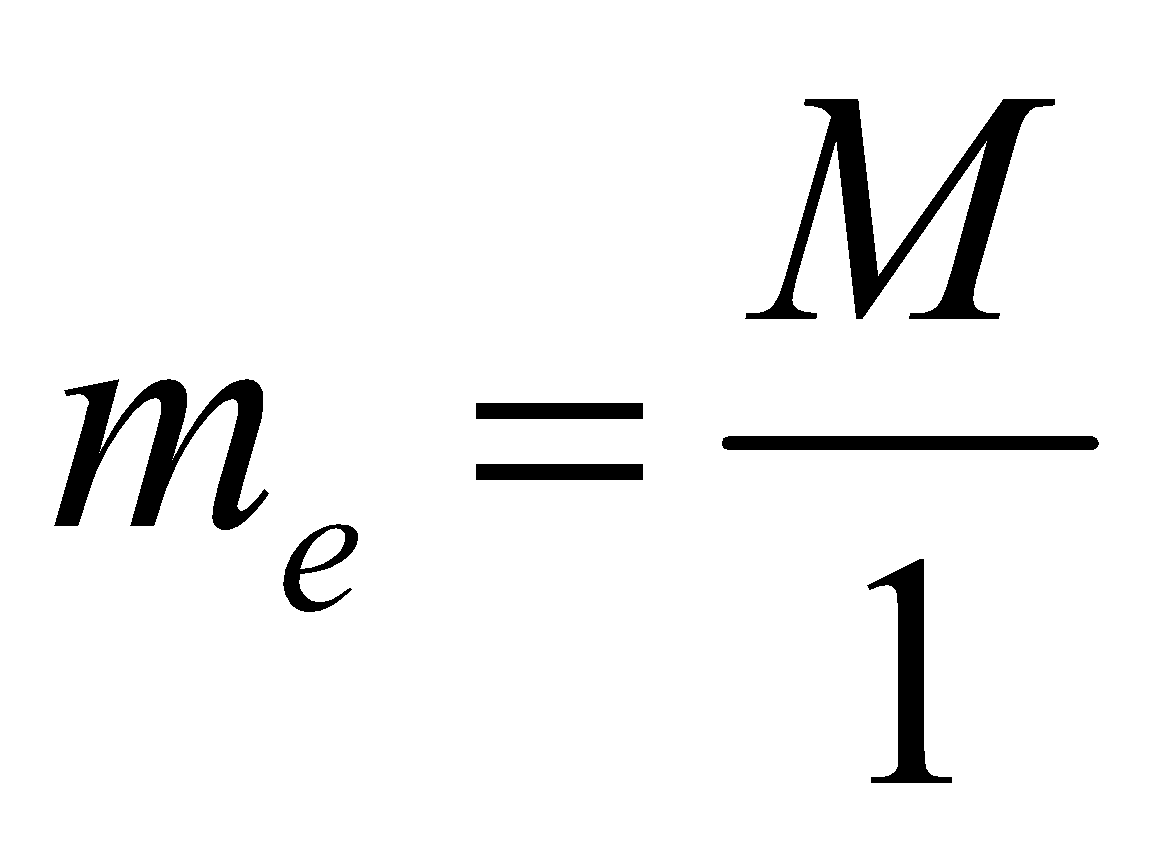
та рівновага зміщується в бік утворення кислоти. Сумарне титрування тетраборату кислотою можна записати рівнянням:

В4О72- + 2Н+ + 5Н2О = 4Н3ВО3

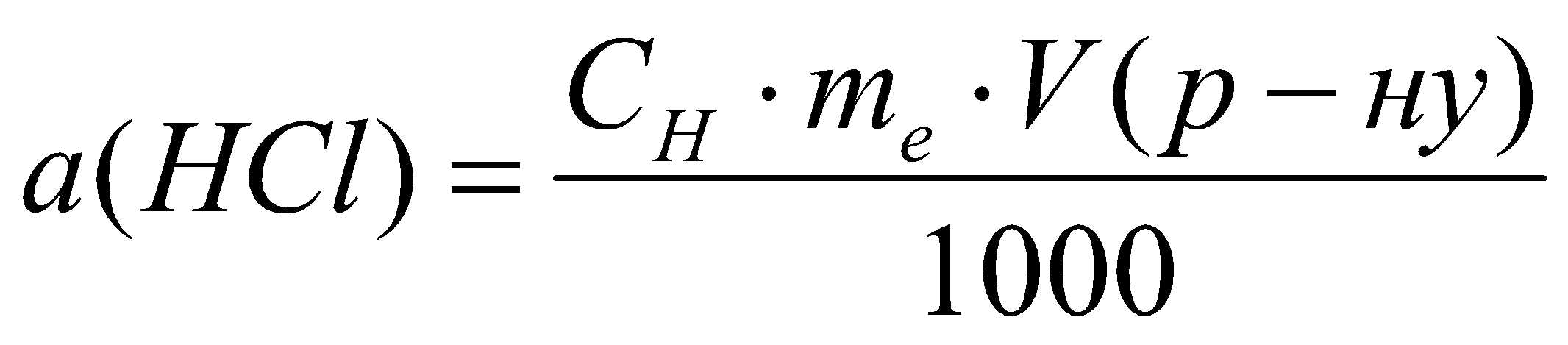
В точці еквівалентності рН розчину визначається присутністю в ньому борної кислоти.

Для титрування розчину хлоридної кислоти, що містить приблизно 0,1 грам-еквівалент HCl в літрі, діють наступним чином. Визначають щільність вихідної хлоридної кислоти та за таблицею знаходять відповідну отриманій щільності концентрацію хлоридної кислоти, виражену в вагових відсотках. Розраховують об’єм, необхідний для приготування 0,1н розчину кислоти:

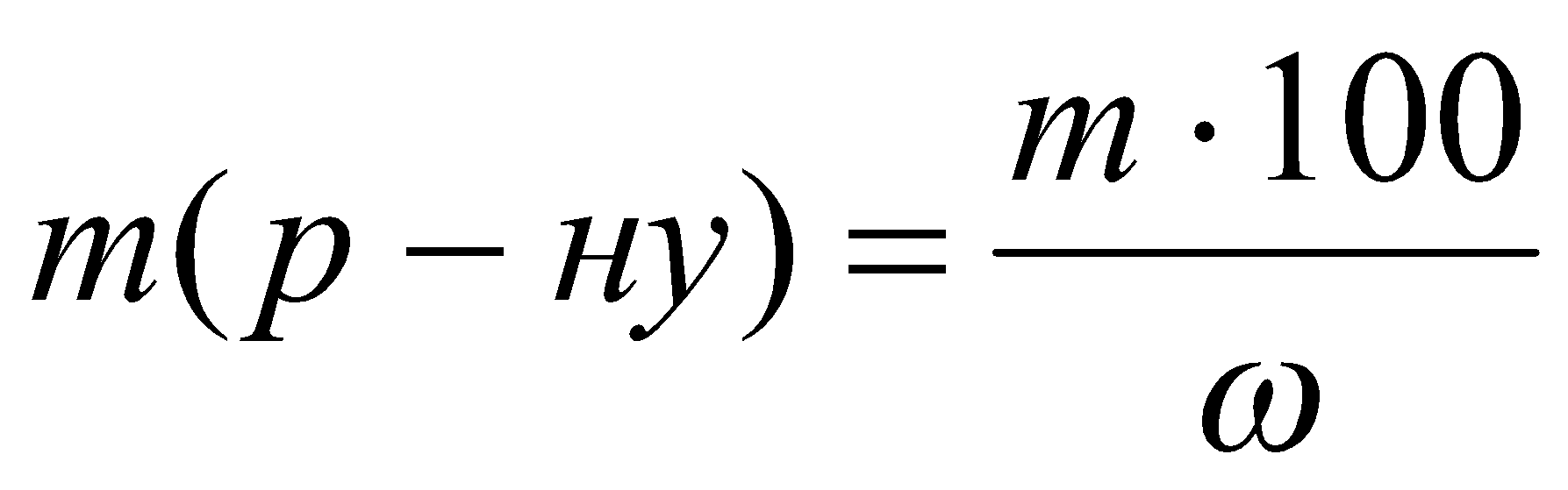
а) визначають еквівалентну масу хлоридної кислоти:

;

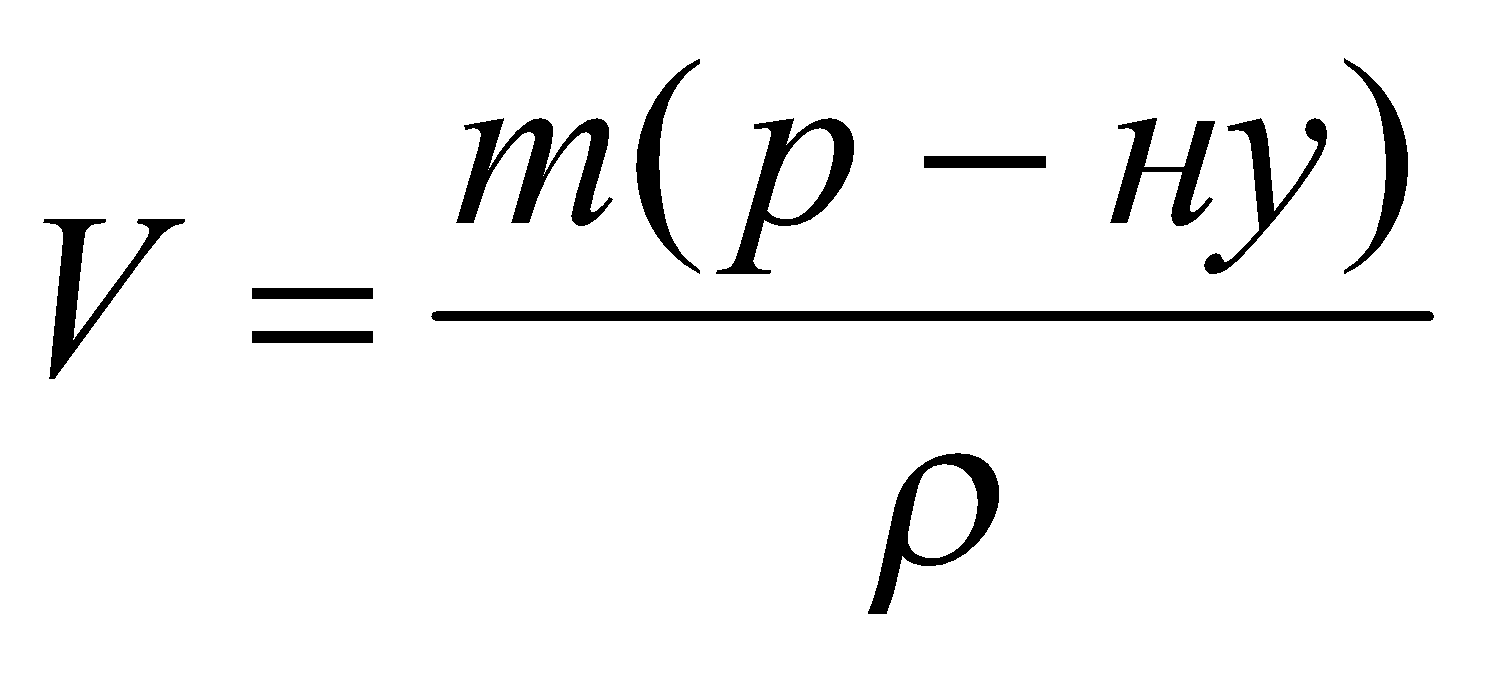
б) визначають масу HCl, необхідну для приготування 500мл 0,1н розчину:

;

в) визначають масу концентрованого розчину HCl (ω=36%), необхідну для приготування 500мл 0,1н розчину:

;

г)об’єм розчину обчислюють за формулою:



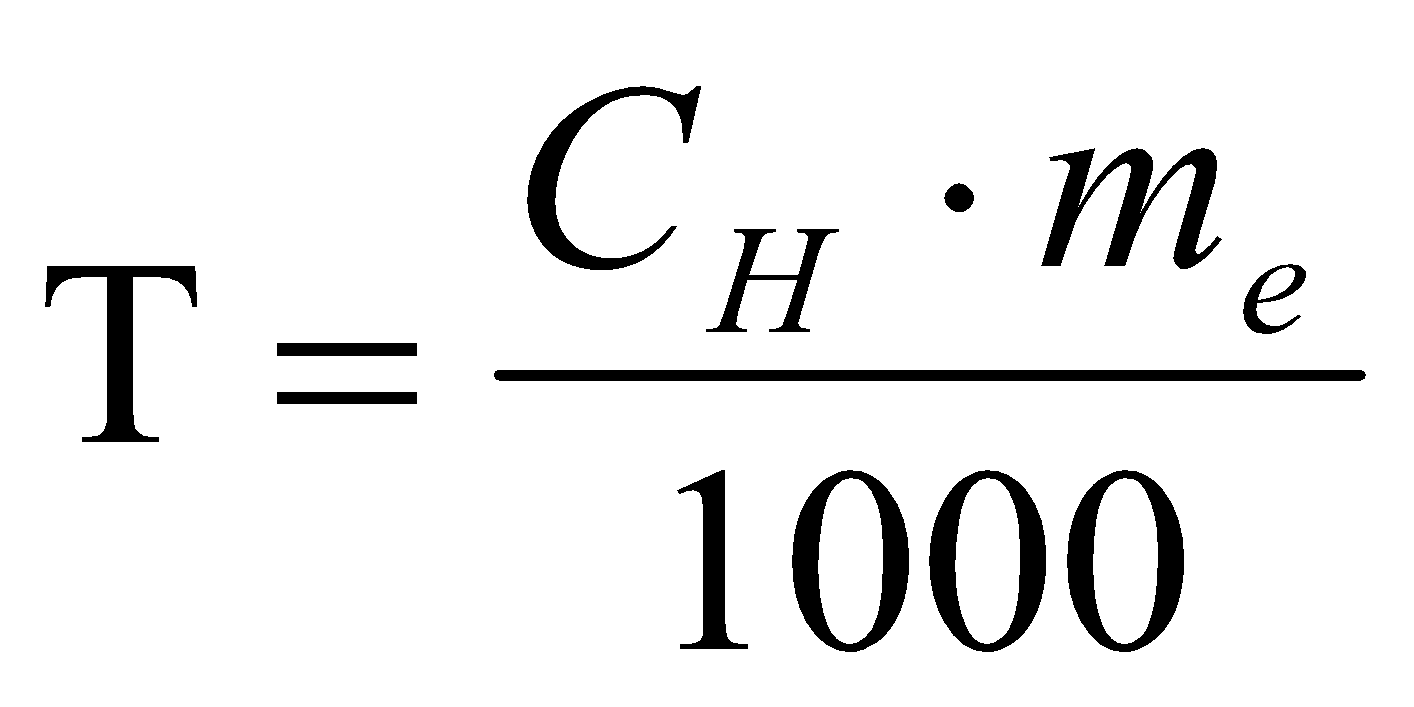
Потрібний об’єм кислоти відмірюють циліндром, переносять в мірну колбу та доводять до риски дистильованою водою.

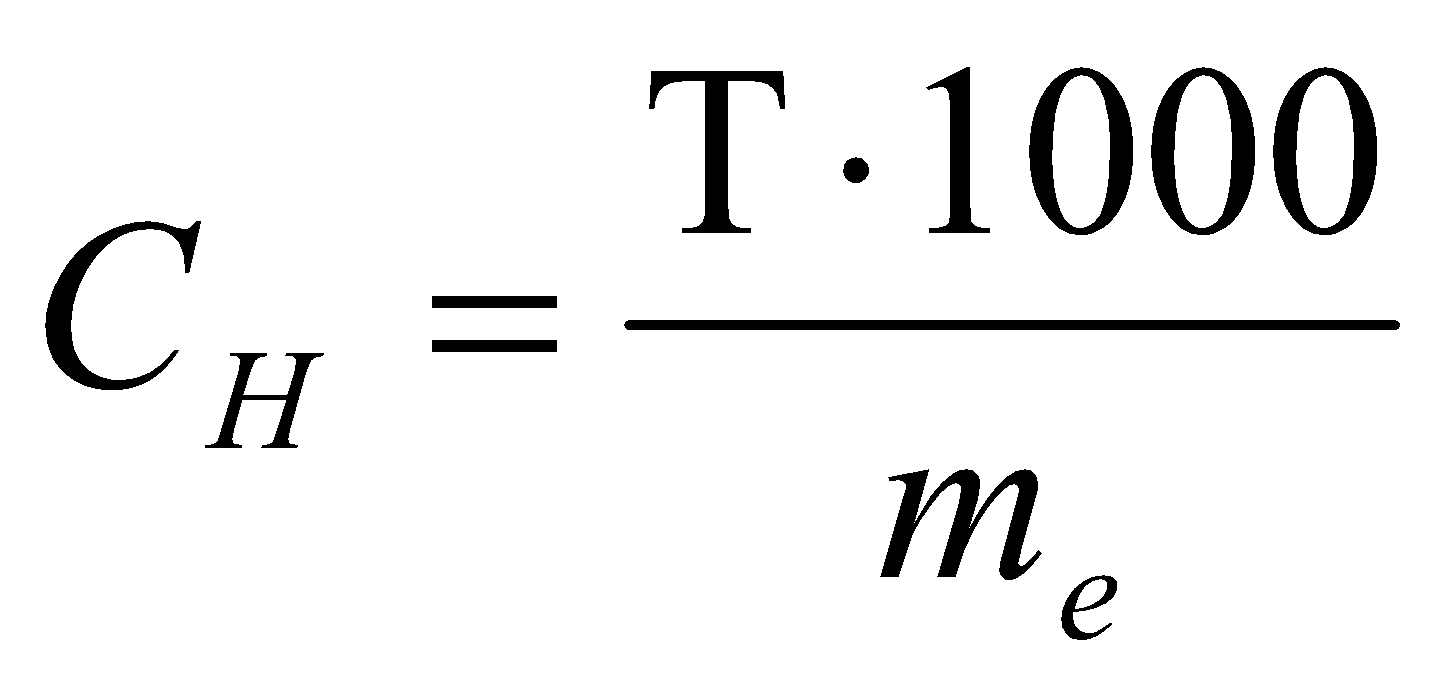
Для стандартизації приготовленого розчину хлоридної кислоти готують 0,1н розчин бури. Молекулярна маса бури становить 361,42. Розрахуйте її еквівалентну масу в реакції зі хлоридною кислотою та наважку необхідну для приготування 250 (або 200) см3 0,1н розчину бури.

Розраховану або близьку до неї кількість бури зважують на аналітичних терезах, переносять наважку бури в склянку, розчиняють в 100-150 см3 гарячої води та переливають у мірну колбу, споліскуючи склянку 5-6 разів невеликими порціями води. Потім розчин охолоджують до кімнатної температури, доводять об’єм розчину в колбі до риски водою та ретельно перемішують розчин.

Точну величину взятої наважки бури використовують для розрахунку нормальної концентрації приготовленого розчину бури.

Розраховують нормальну концентрацію розчину за формулою:

; ;

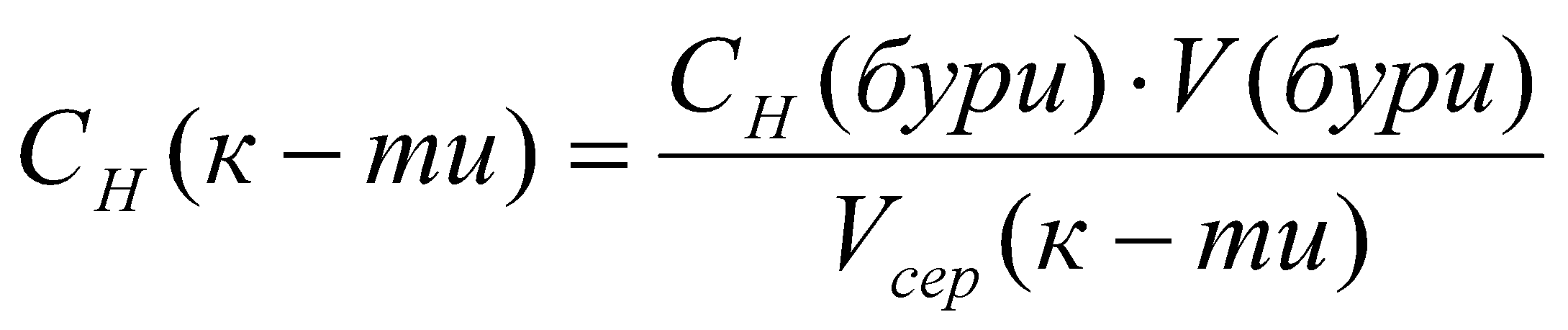
.

Розрахунок проводять з точністю до 4-го знаку.

У бюретку наливають розчин хлоридної кислоти, приготовленої, як вищеописано. Піпеткою відбирають 10, 20 або 25 см3 розчину бури та переносять його в конічну колбу для титрування, додають близько 20 см3 дистильованої води, одну краплю метилового оранжевого та титрують кислотою до зміни забарвлення розчину від жовтого до рожевого. Для приготування “свідка” (розчину, що має забарвлення, до якого необхідно титрувати досліджуваний розчин) діють таким чином: у конічну колбу наливають близько 40 см3 дистильованої води, 1 краплю метилового оранжевого та 1 краплю розчину 0,1н хлоридної кислоти. Титрування проводять 3 рази. Усі отримані результати заносять в лабораторний журнал у вигляді таблиці:

| №  п/п | Vбури  мл | Vкислоти  мл | Vсер (кислоти)  мл |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |

Розраховують нормальну концентрацію розчину хлоридної кислоти за формулою:

.

Визначення концентрації розчину кислоти за розчином лугу відомої концентрації

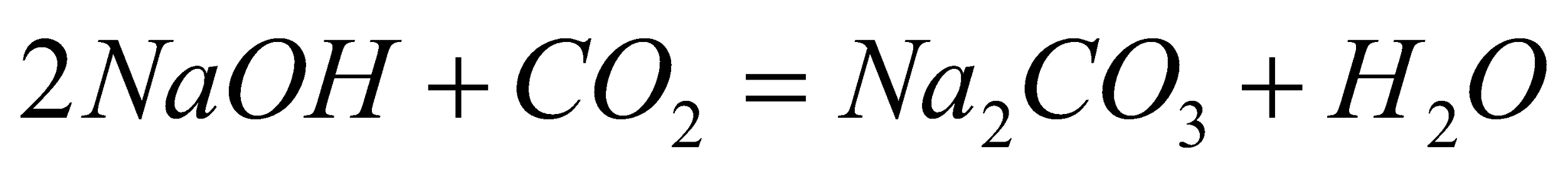
Концентрацію розчину однієї речовини можна визначити шляхом титрування його розчином іншої речовини з відомою концентрацією.

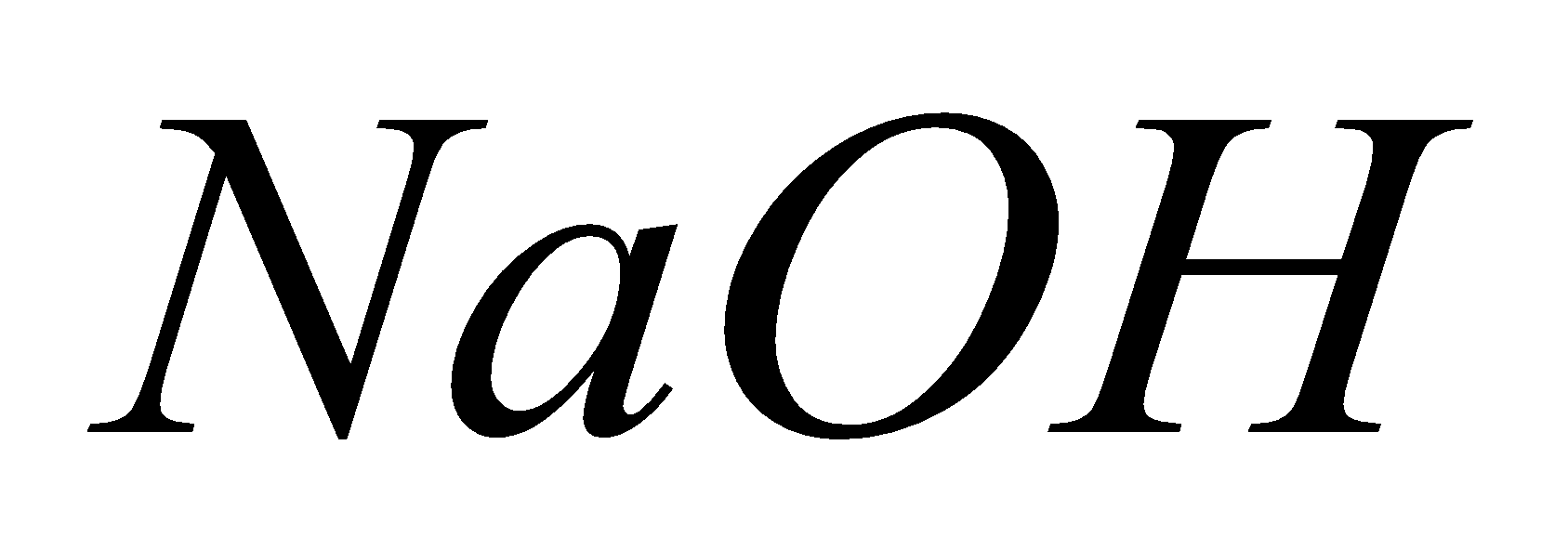
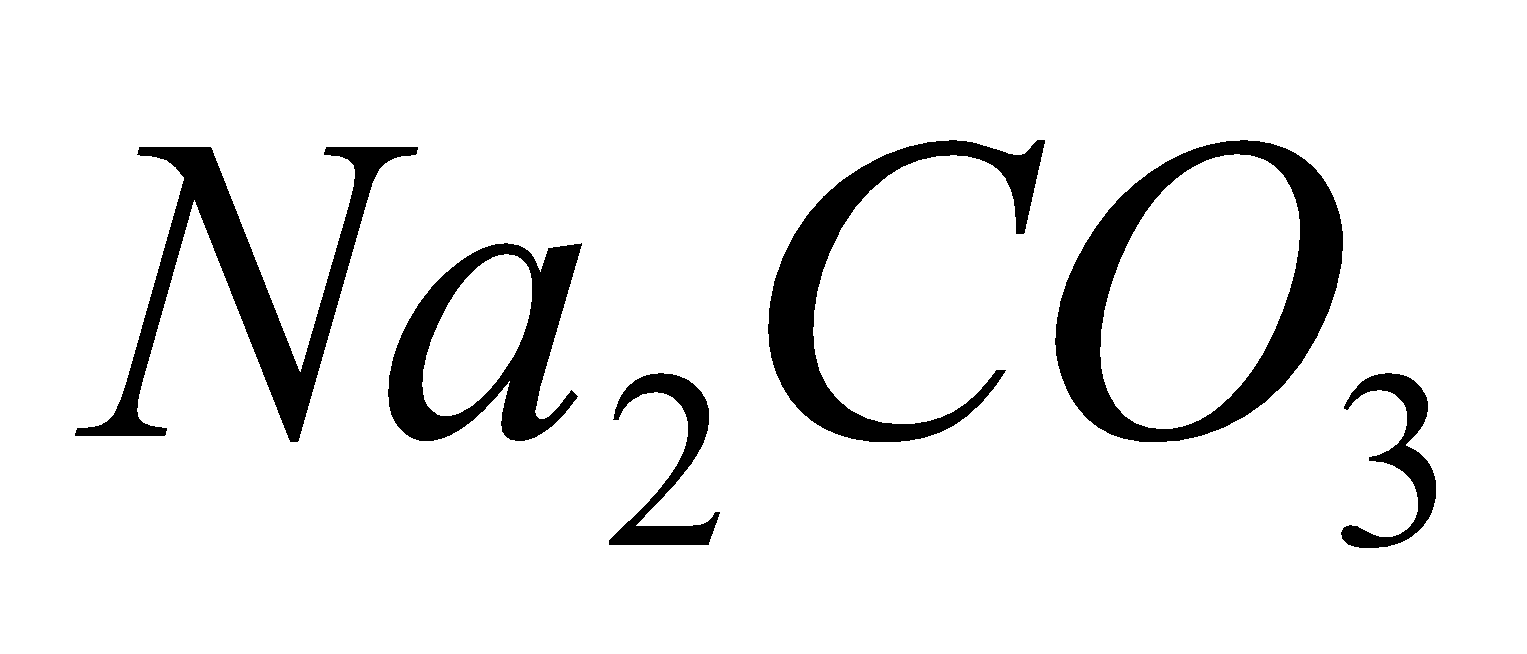
Для визначення концентрації кислоти в конічну колбу відмірюють піпеткою певний об’єм кислоти, концентрацію якої треба визначити, та титрують робочим розчином лугу в присутності 1-2 краплин метилового оранжевого або фенолфталеїну до переходу забарвлення метилового оранжевого від рожевого до оранжевого, а при використанні фенолфталеїну – від безкольорового до блідо-рожевого.

Аналогічно діють при визначенні концентрації розчину лугу розчином кислоти відомої концентрації.

Аналіз суміші натрій гідроксиду та натрій карбонату

В їдкому лузі завжди міститься деяка кількість натрій карбонату, який утворюється під час поглинання СО2 з повітря:



Тому перед дослідником нерідко стоїть задача визначити вміст  та  при її сумісній присутності в розчині.

Існує два методи визначення натрій гідроксиду та натрій карбонату в суміші. Перший метод – з виділенням води шляхом осадження карбонат-іонів розчином барій хлориду. Другий метод – визначення титруванням розчином кислоти з двома індикаторами. Розглянемо докладніше цей метод. Титрування розчину, що містить суміш натрій гідроксиду та натрій карбонату, проводять спочатку в присутності фенолфталеїну. При цьому знебарвлення настає в момент, коли закінчується нейтралізація всього натрій гідроксиду та половини натрій карбонату, який перетворюється в гідрогенкарбонат:

NaOH + HCl = NaCl + H2O

Na2CO3 + HCl = NaHCO3 + NaCl

Потім додають метиловий оранжевий і проводять титрування хлоридною кислотою до переходу кольору розчину з жовтого в оранжевий. При цьому йде реакція:

NaHCO3 + HCl = NaCl + H2O + CO2 ↑

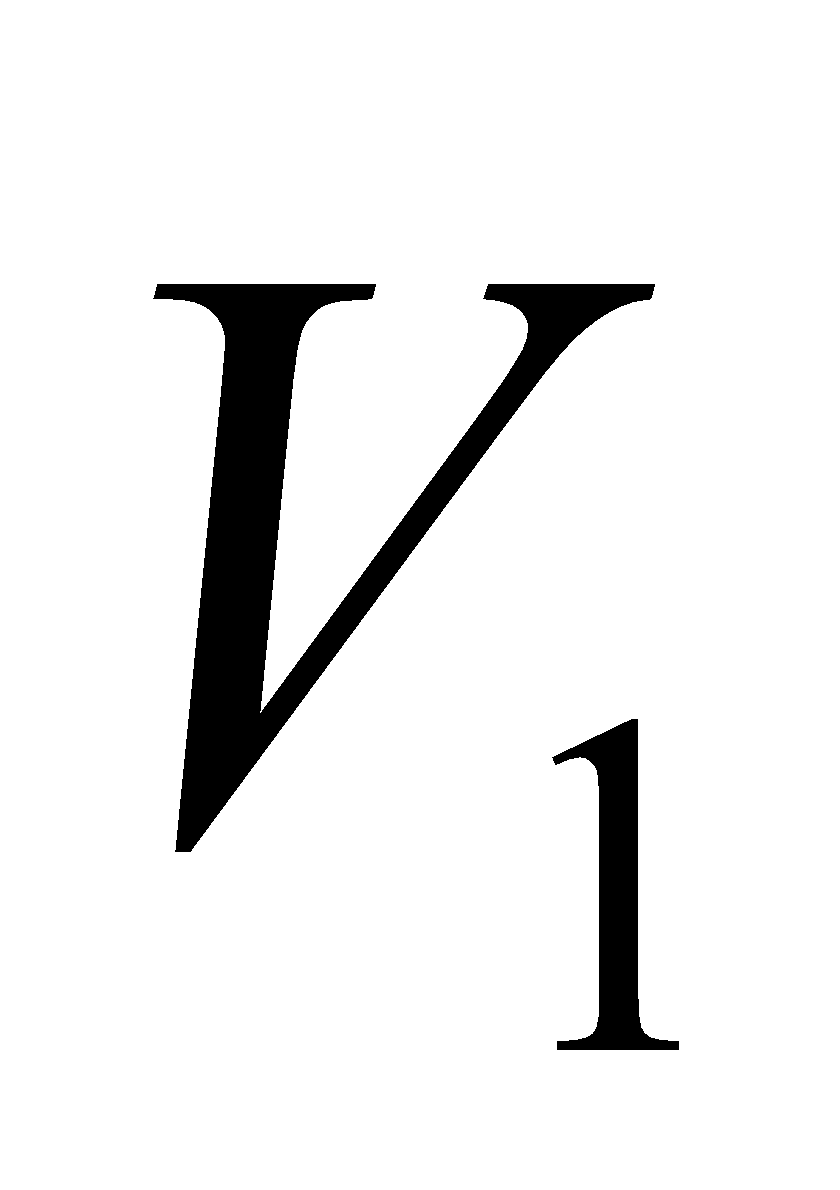
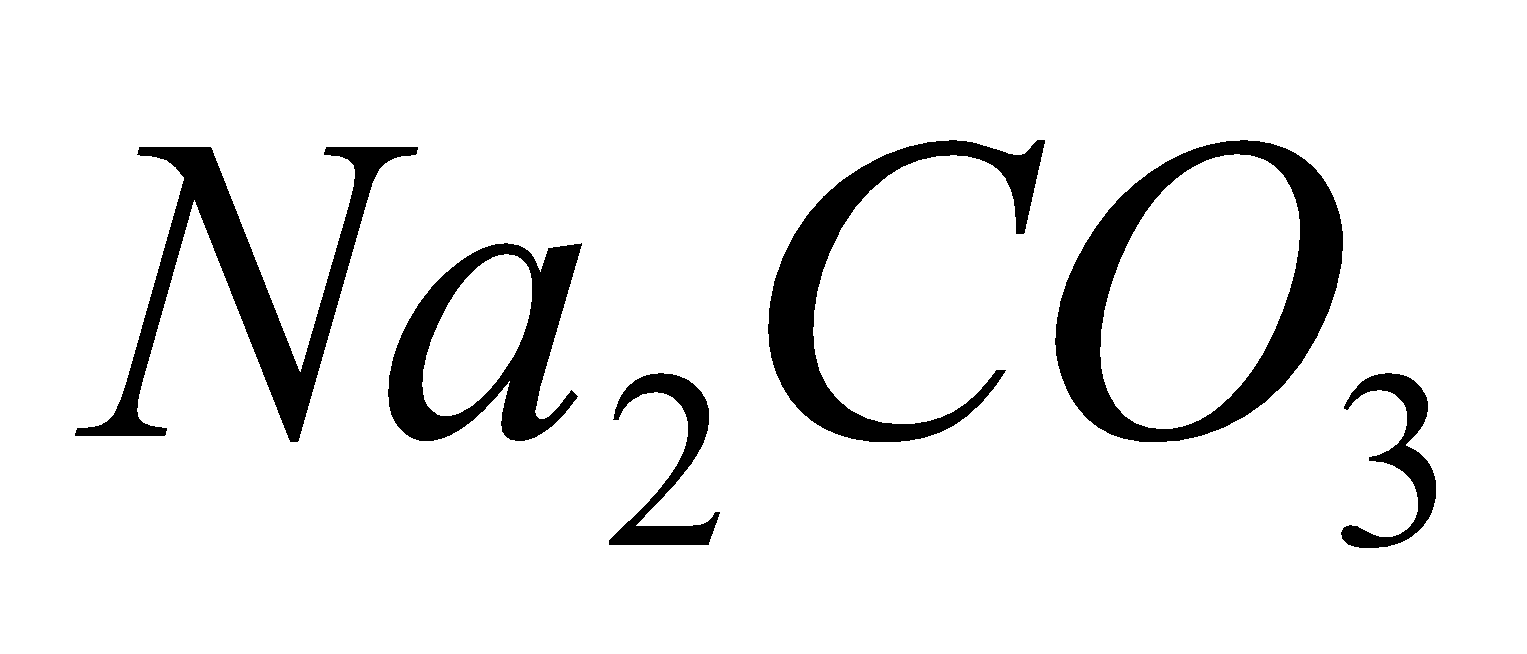
та титрується недотитрована половина натрій карбонату , що залишилася.

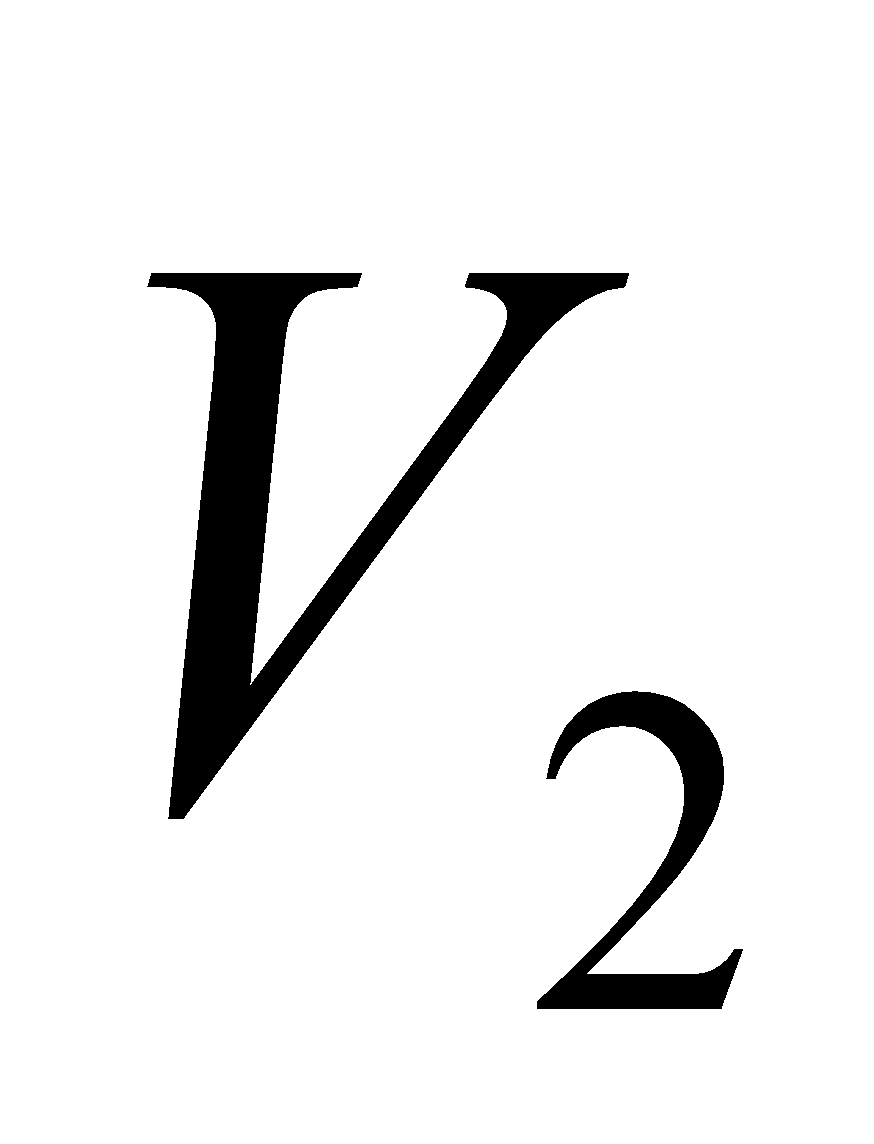
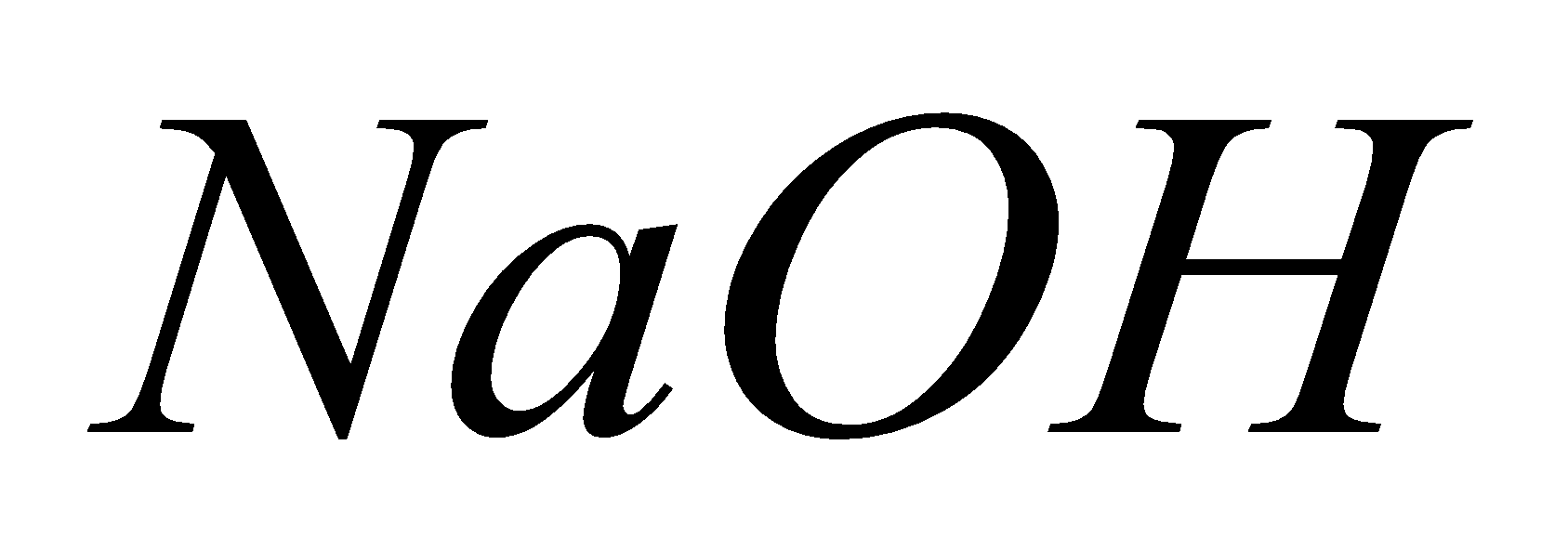
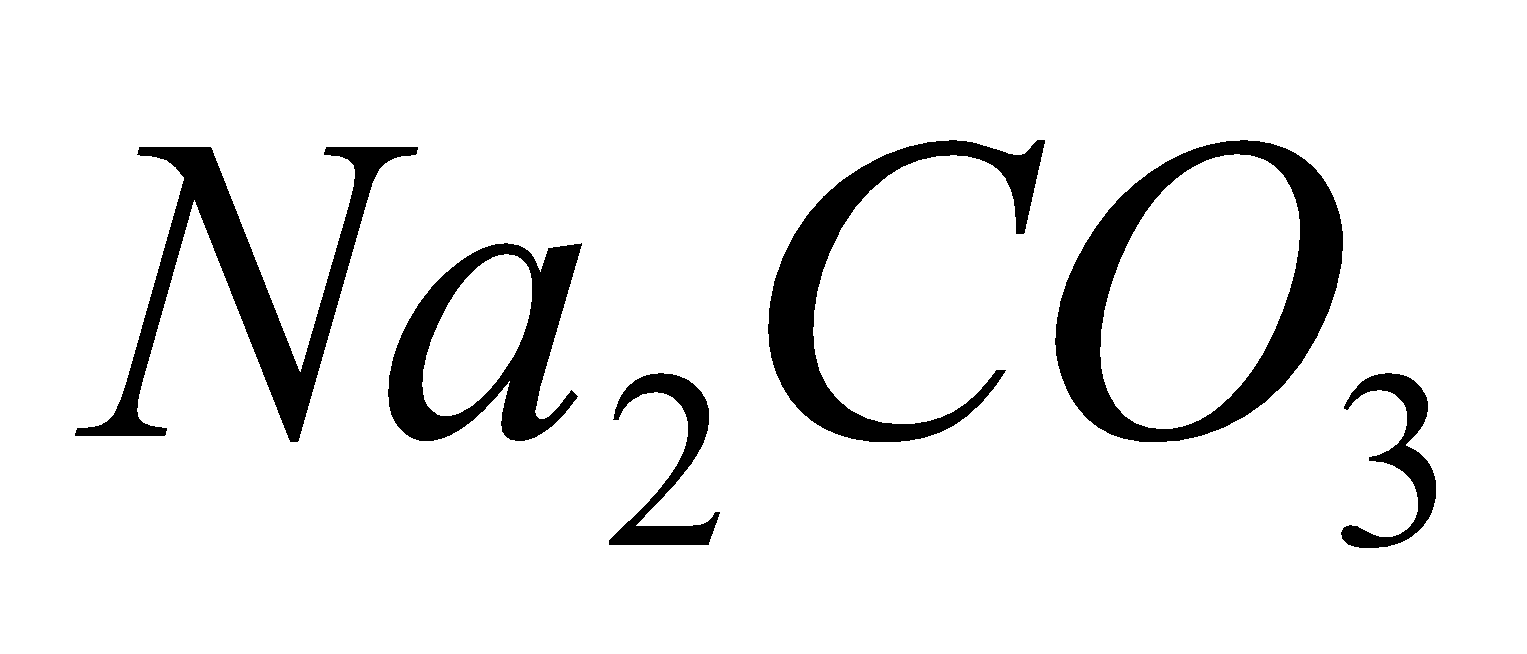
**Хід аналізу**

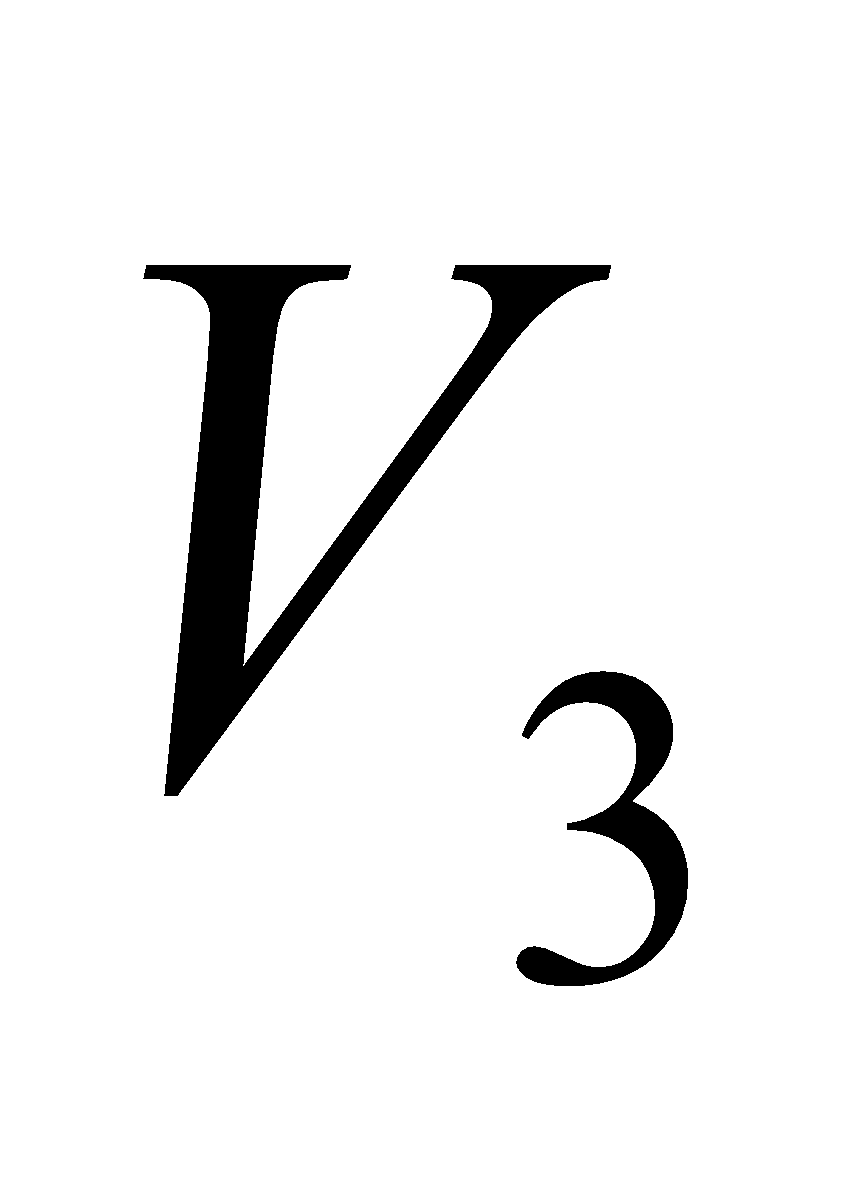
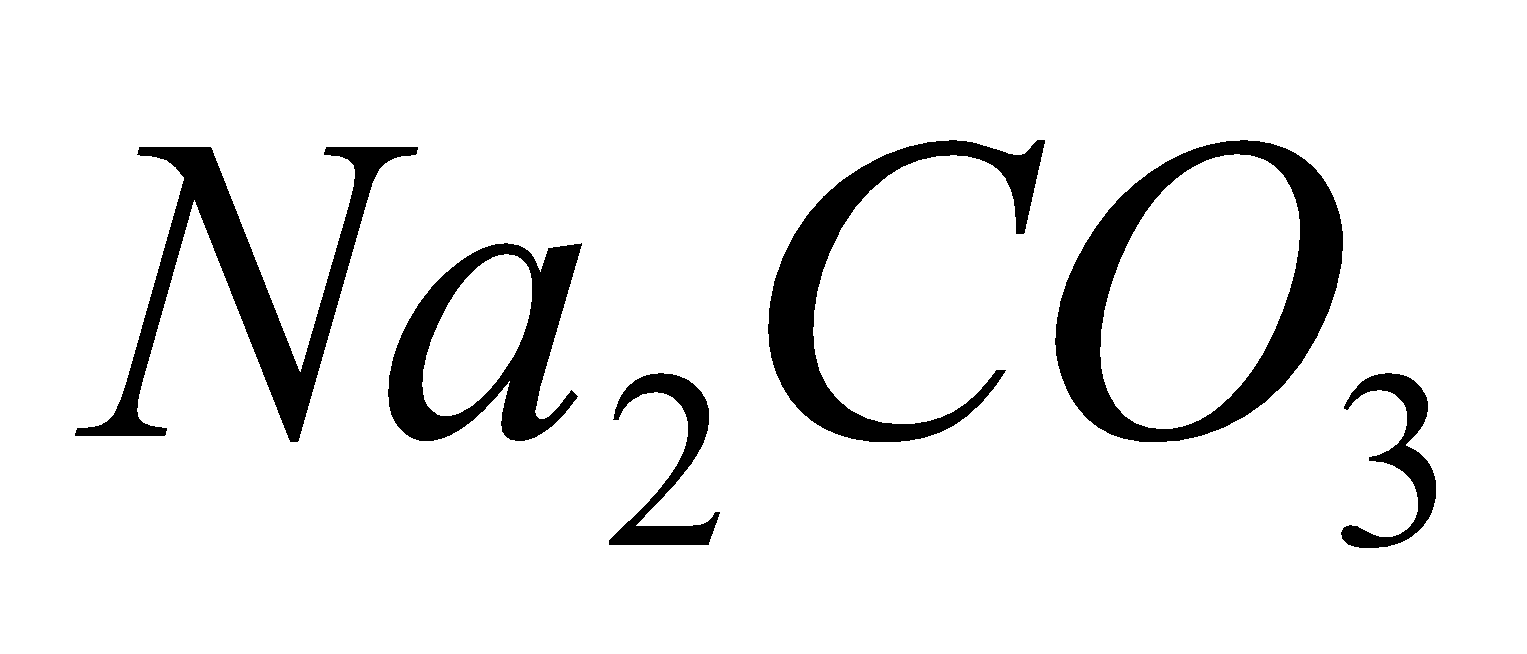
До розчину, який аналізують, приливають 2-3 краплі 0,1%-ого розчину фенолфталеїну та титрують розчином хлоридної кислоти до знебарвлення. Помічають об’єм хлоридної кислоти (V1), що витратили на титрування всього натрій гідроксиду та половини натрій карбонату. Приливають краплю розчину метилового оранжевого та продовжують титрування до переходу забарвлення в рожеве. Помічають загальний об’єм кислоти, що витратили на титрування (V2).

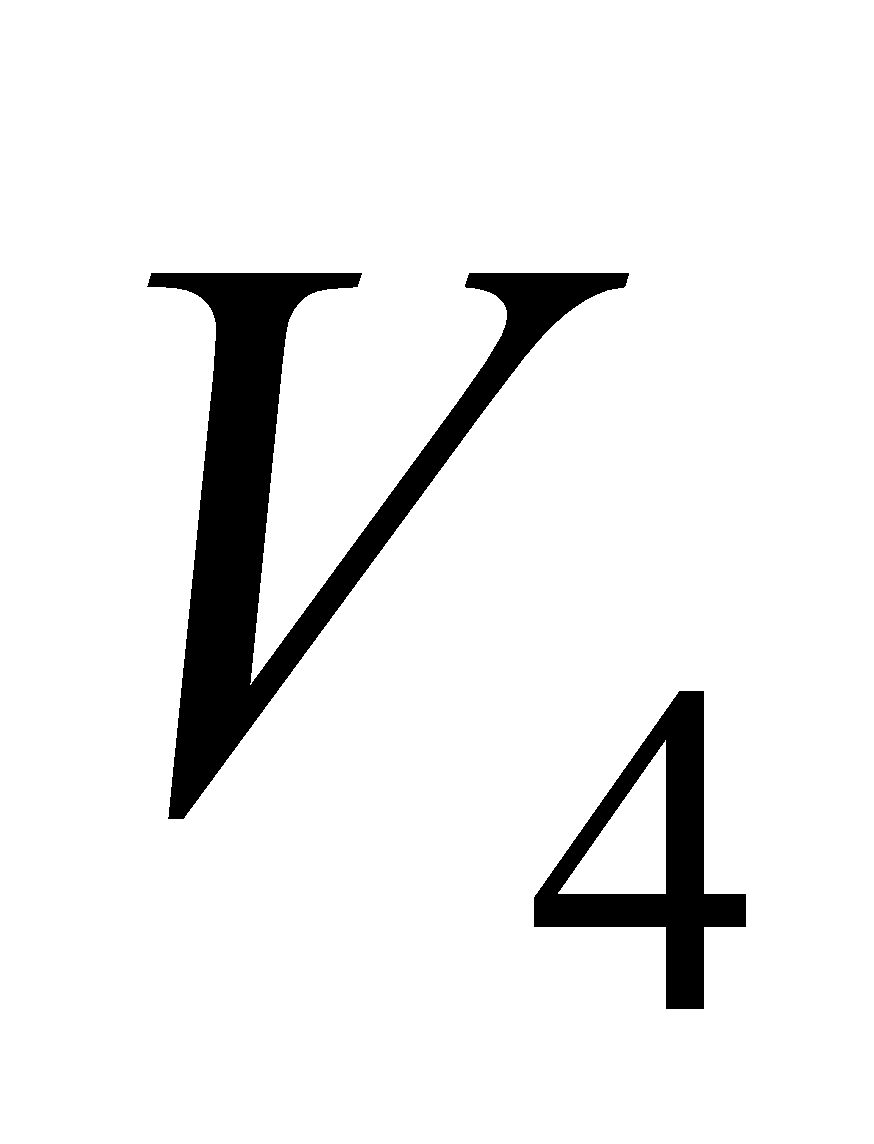
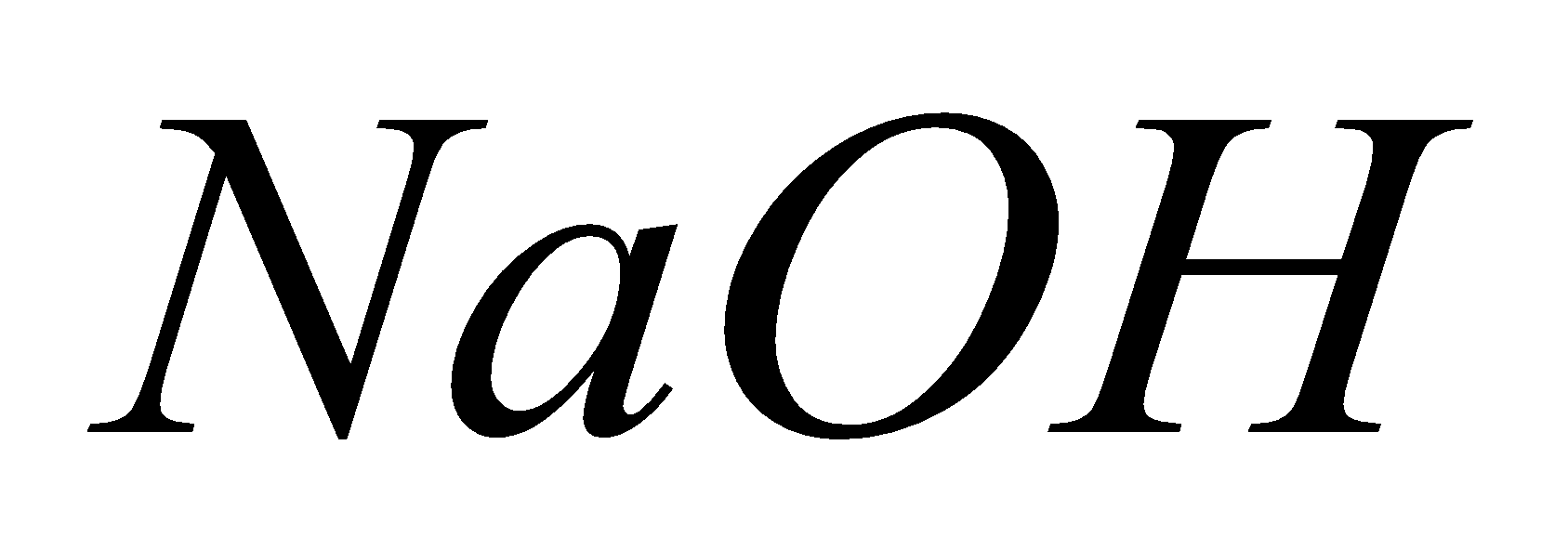
Титрування повторюють 3 рази й одержані результати заносять у таблицю:

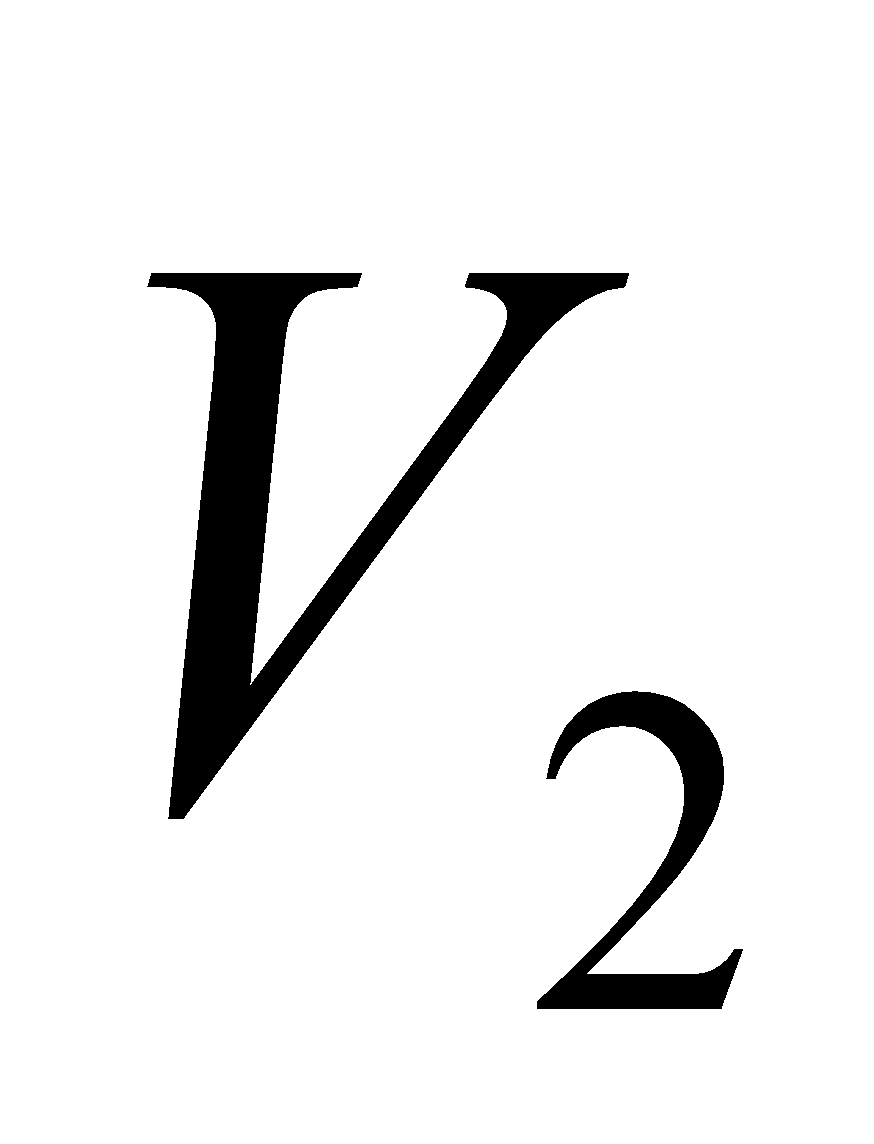
| №  п/п | (мл) | (мл) | мл | мл |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |

де  - об’єм хлоридної кислоти, витрачений на титрування натрій гідроксиду та ½ ;

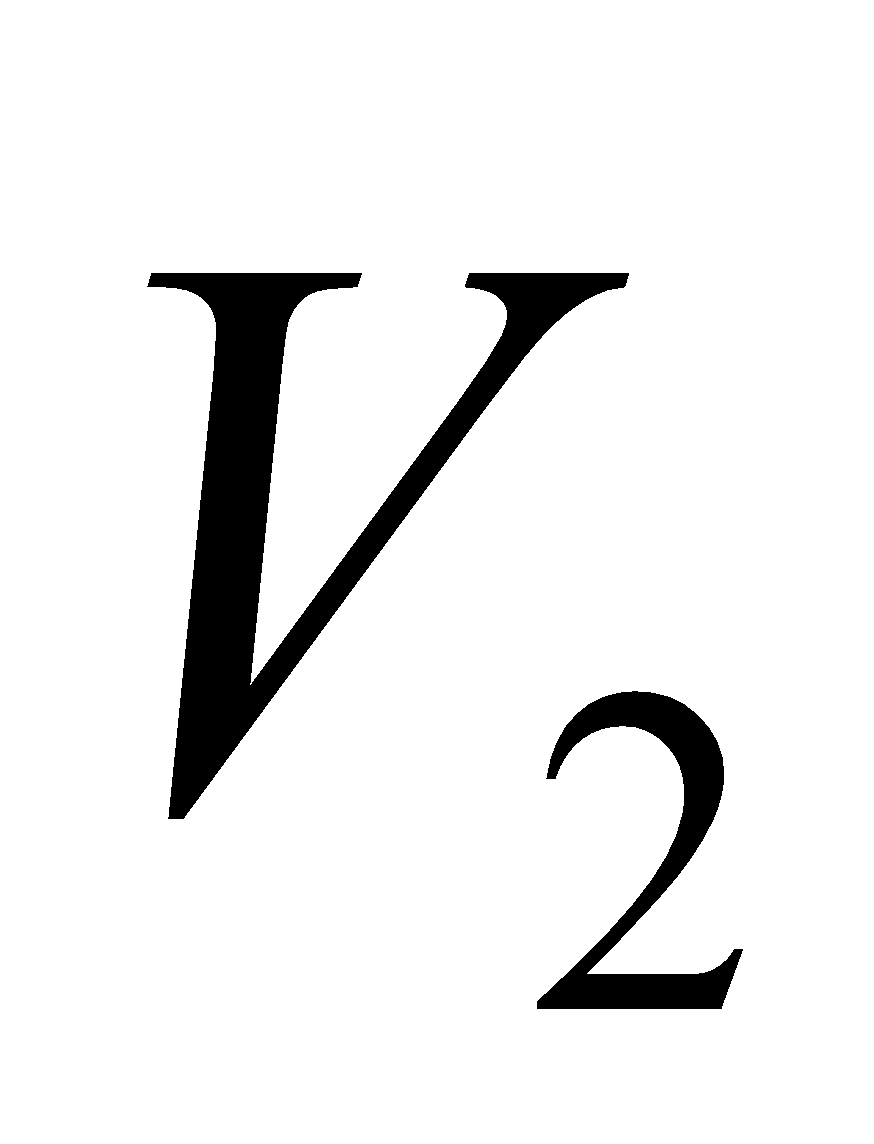
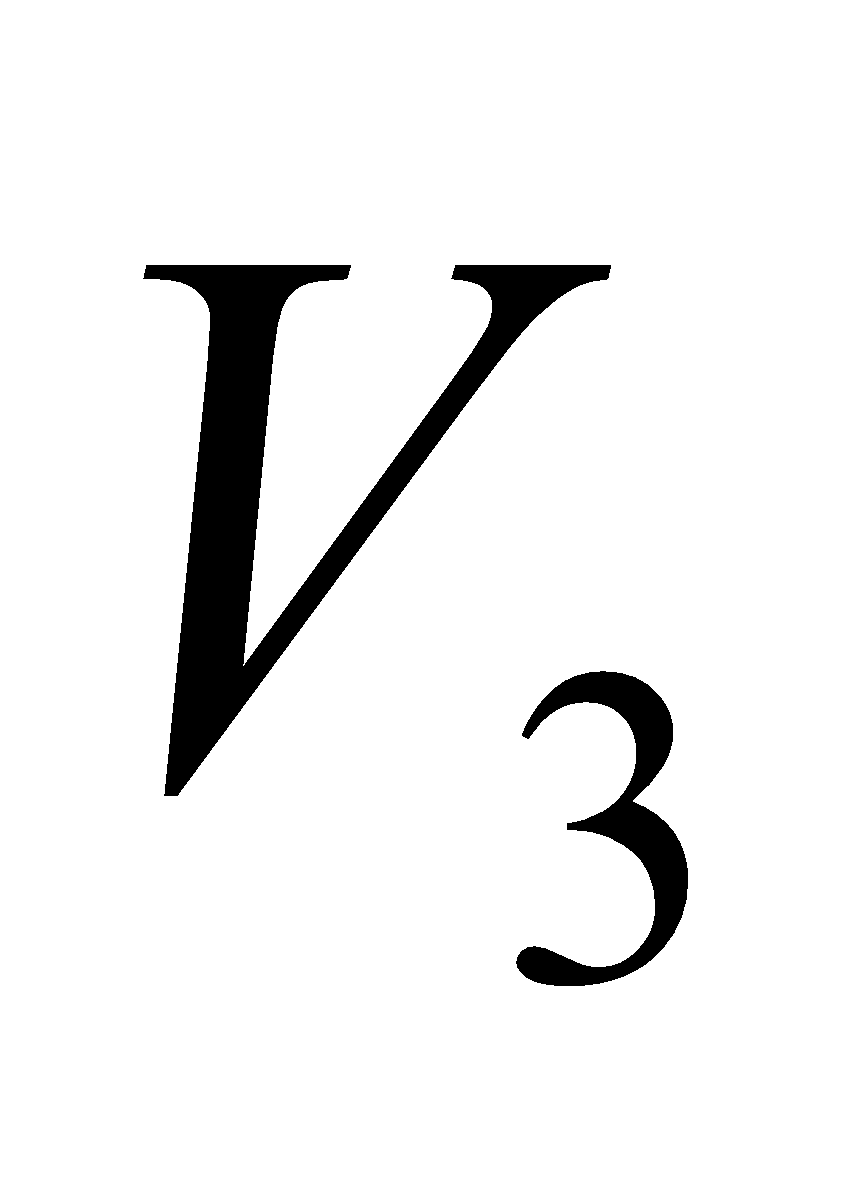
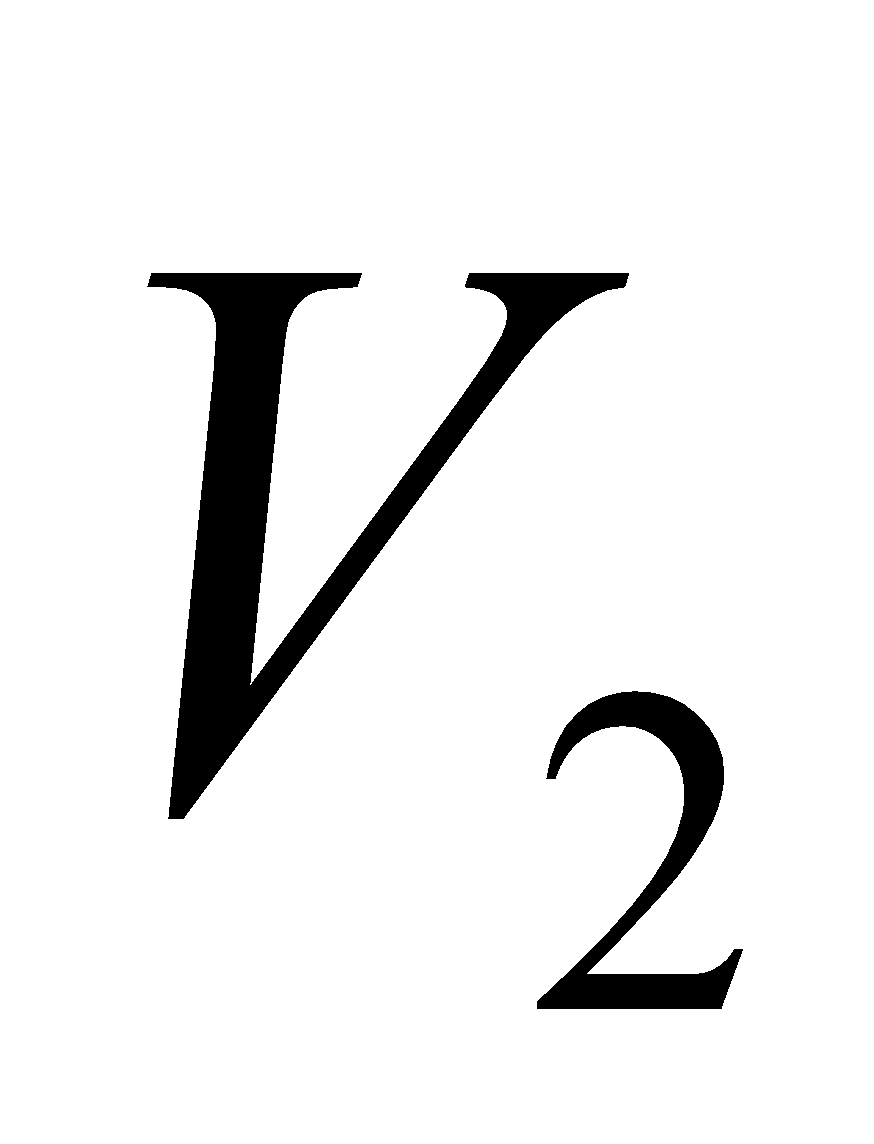
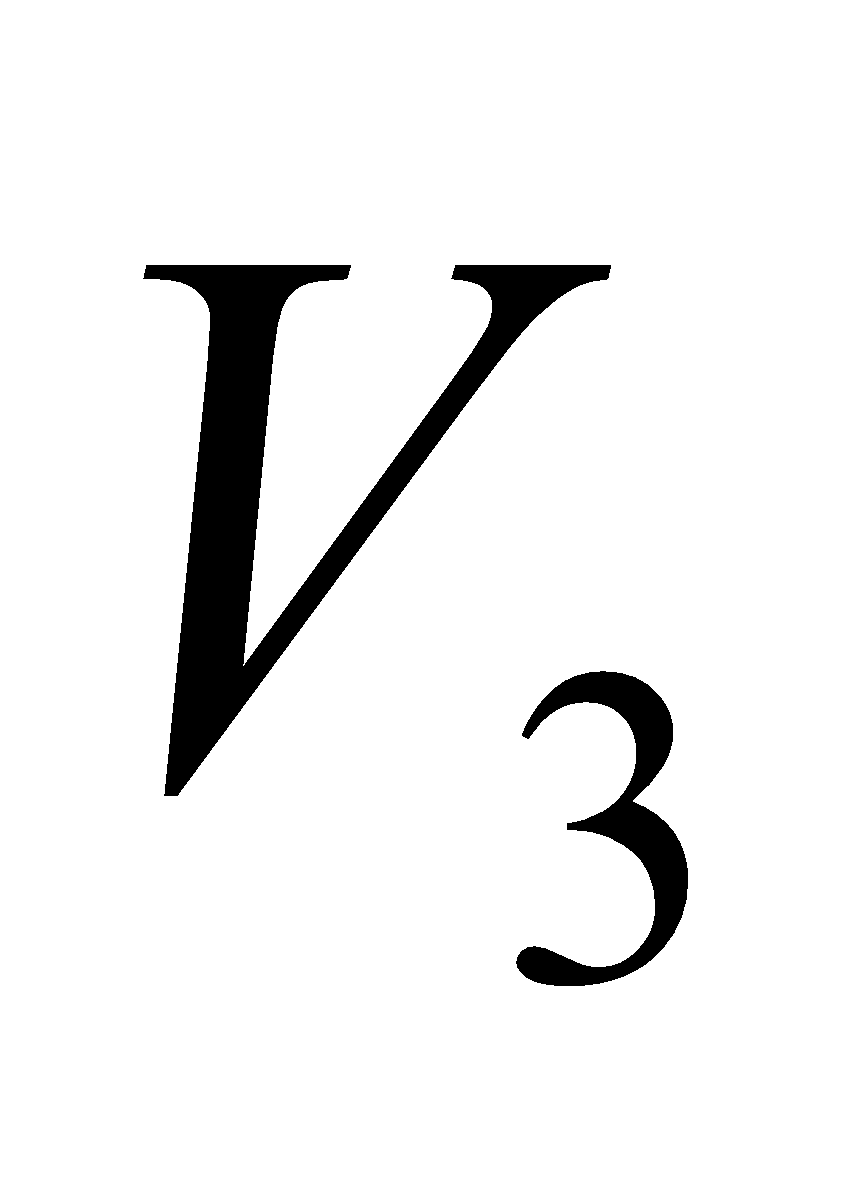
 - об’єм кислоти, що витратили на титрування всього  та ;

 - об’єм кислоти, що витратили на титрування ;

 - об’єм кислоти, що витратили на титрування .

Різниця між  та V1 дорівнює об’єму кислоти, витраченої на титрування гідрогенкарбонату, тобто на титрування половини карбонату.

На титрування всього натрій карбонату витрачається

(-V1)\*2= , а на титрування натрій гідроксиду (-) см3 кислоти.

Розрахуйте кількість натрій гідроксиду та натрій карбонату в розчині, що аналізується ( в грамах).

Якщо аналізується не розчин, а суха суміш, то беруть наважку рівну 0,2-0,3г, розчиняють в 25 см3 охолодженої кип’яченої води, титрують за вищевказаною методикою та розраховують відсотковий вміст натрій гідроксиду та натрій карбонату в суміші.

Аналіз солей амонію

*Варіант 1*. Визначення засновано на реакції взаємодії солей амонію з мурашиним альдегідом:

4NH4Cl + 6H2CO = (CH2)6N4 + 6H2O + 4HCl

Кислоту, що виділяється, відтитровують 0,1н розчином натрій гідроксиду в присутності фенолфталеїну. Цей індикатор застосовують тому, що точка еквівалентності лежить при рН=7, так як в результаті заснованої реакції утворюється слабка основа гексаметілентетраміну.

Для виконання визначення до досліджуваного розчину солі амонію приливають 10 см3 розчину формальдегіду, нейтралізованого за фенолфталеїном, і через 1-2 хвилини титрують розчином натрій гідроксиду в присутності фенолфталеїну.

Розраховують вміст амоніаку у грамах.

*Варіант 2.*Процес визначення описується наступними рівняннями:

NH4Cl + NaOH = NH4OH + NaCl

NH4OH = NH3 +H2O

NaOH + HCl =NaCl + H2O

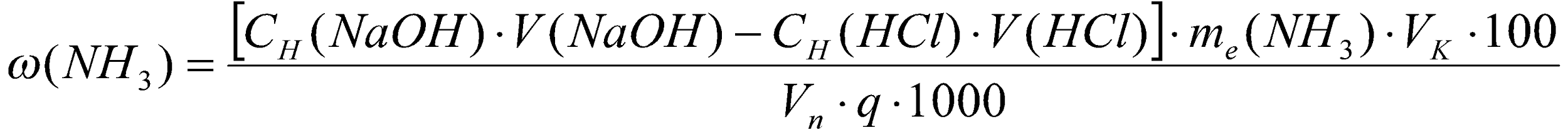
*Хід роботи*

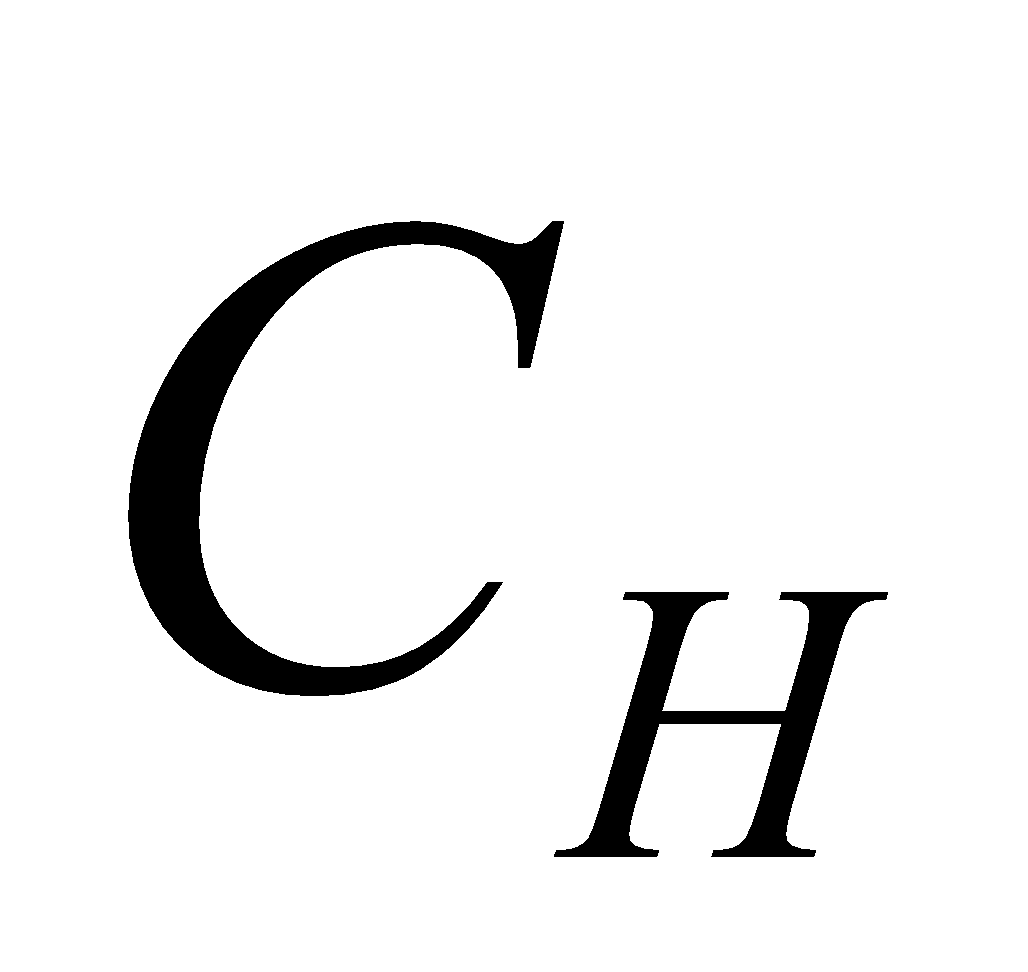
Зважують на аналітичних вагах приблизно 0,7 г (NH4)2CO3, NH4Cl чи (NH4)2SO4 і розчиняють в дистильованій воді в мірній колбі на 200-250 мл.

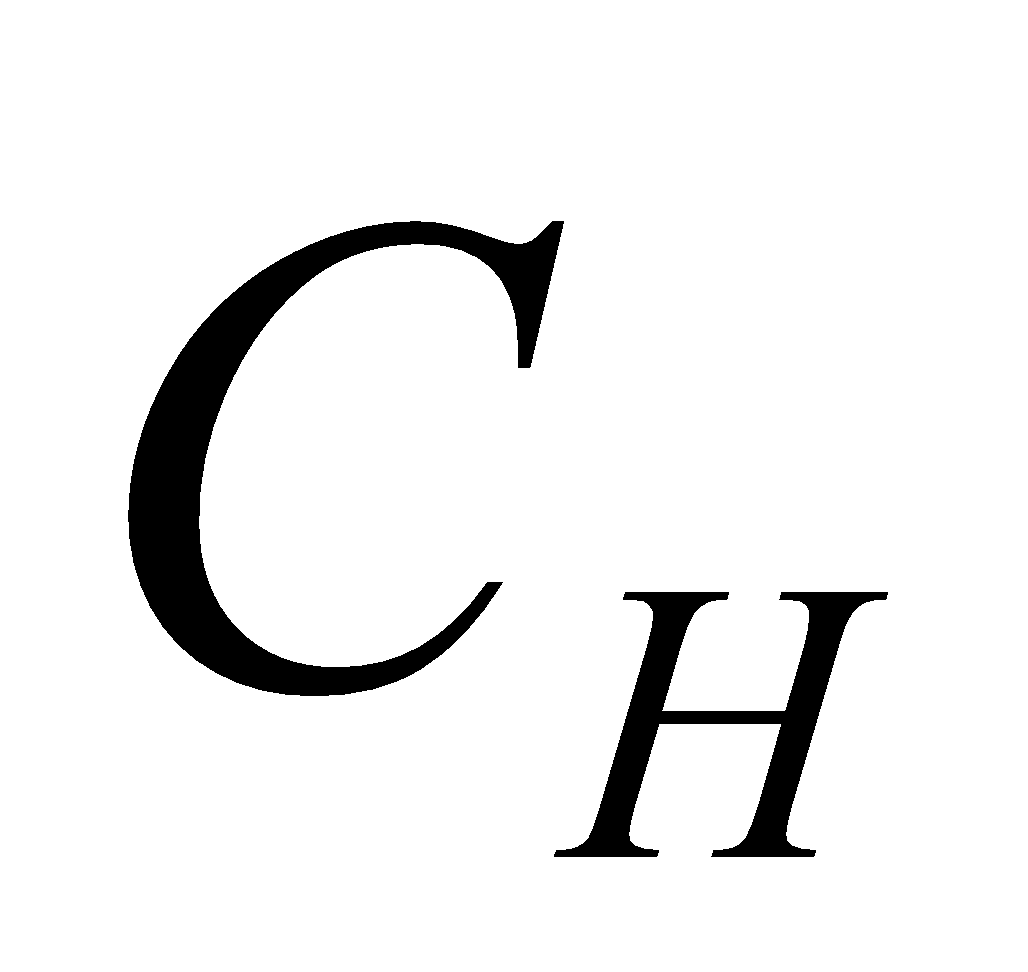
Відмірюють піпеткою в колбу для титрування 20-25 мл розчину солі амонію, додають 30 мл 0,1 н розчину лугу і кип’ятять до повного видалення амоніаку. Повноту видалення амоніаку перевіряють таким чином: смужку фільтрувального паперу, змоченого розчином реактиву Неслера, вносять в пару, яка виділяється. Відсутність червоно-бурого забарвлення свідчить про видалення амоніаку.

До розчину, який охолонув, додають дистильованої води 10-15 мл, приливають 1-2 краплі метилового оранжевого і відтитровують надлишок лугу розчином хлоридної кислоти відомої нормальності. Визначення повторюють три рази.

Розрахунки процентного вмісту амоніаку в солі проводять за формулою:



Де (NaOH)·V(NaOH)- кількість лугу, яка взята для розкладання солі амонію,

(HCl)·V(HCl)- кількість хлоридної кислоти, яка витрачена на титрування надлишку лугу, який не вступив в реакцію з амонійною сіллю,

*mе(NH3)* – еквівалентна маса амоніаку,

*Vк* –об’єм мірної колби,

*q* – наважка солі амонію,

*Vп* – об’єм розчину, що взятий для титрування .

Отриманий результат порівнюють з теоретичним вмістом амоніаку в досліджуваній солі.

Визначення хлоридної та борної кислот у суміші

Борна кислота вважається дуже слабкою одноосновною кислотою з К=6,4\*10-10. Під час титрування в розбавлених розчинах борна кислота веде себе як метаборна, тому її реакцію з лугом можна виразити рівнянням:

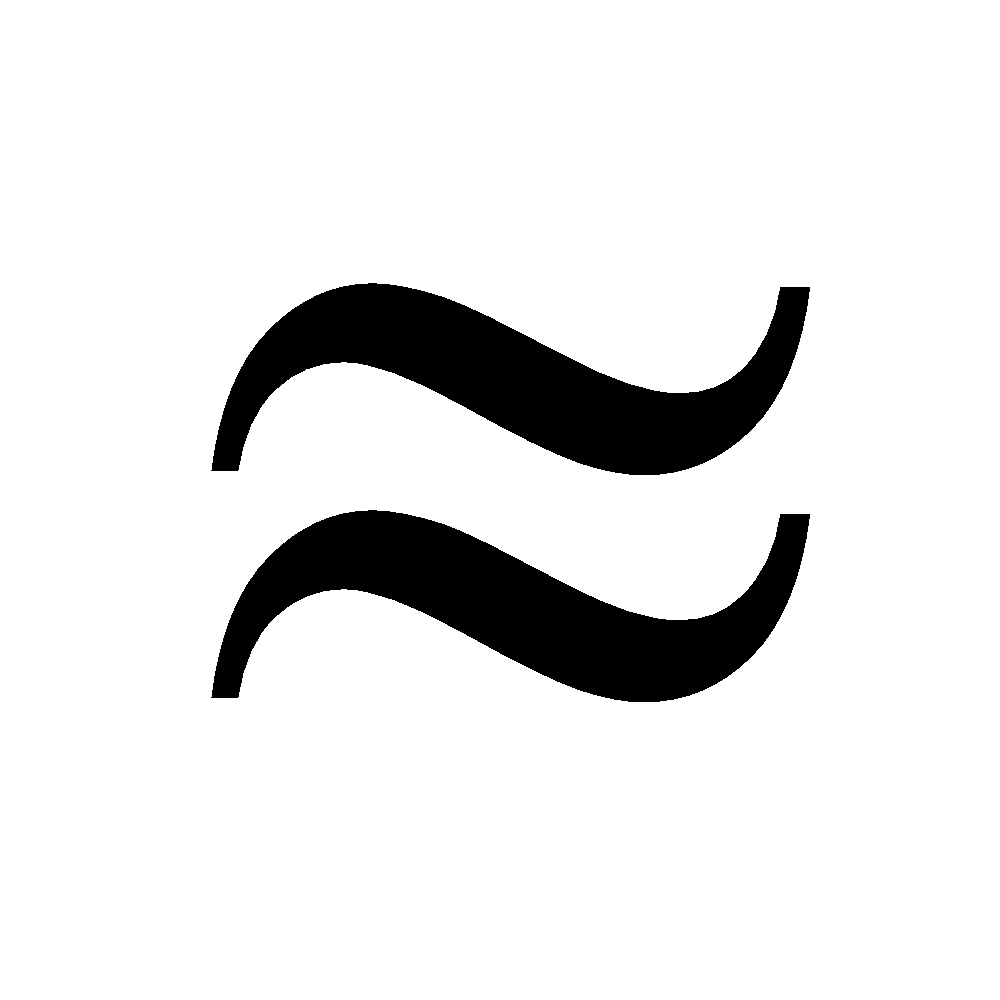
HBO2 + NaOH = NaBO2 + H2O

В повному вигляді рівняння зображують так:

H3BO3 + NaOH = NaH2BO3 + H2O

HBO2\*H2O + NaOH = NaBO2\*H2O + H2O

Значення рН в точці еквівалентності обчислюють за формулой: рН=7+1/2рН + 1/2lgС

при С0,1М рН=7+4,6-0,5=11,1

Крива титрування характеризується слабким перегином поблизу точки еквівалентності внаслідок сильного гідролізу солі, що утворюється. Індикатори з рН=11 не застосовуються в об’ємному аналізі, тому борну кислоту безпосереднім титруванням натрій гідроксидом визначити неможливо. Але якщо в розчин додати декотрі багатоатомні спирти (гліцерин, інвертний цукор тощо), то вони з борною кислотою утворюють більш сильні комплексні сполуки, які вже можна титрувати з такими індикаторами, як фенолфталеїн.

Для визначення вмісту хлоридної кислоти в суміші до досліджуваного розчину додають 1-2 краплі метилового оранжевого та титрують 0,1н розчином натрій гідроксиду до з’явлення оранжевого забарвлення. Відмічають кількість мілілітрів лугу, що витратили на титрування і розраховують вміст хлоридної кислоти в суміші.

Потім додають 4 краплі фенолфталеїну й 20 см3 30% нейтралізованого за фенолфталеїном розчину глюкози та титрують 0,5н розчином натрій гідроксиду до з’явлення рожевого забарвлення. Потім додають ще 10 см3 розчину глюкози й, якщо розчин не залишається забарвленим у рожевий колір, його знову титрують натрій гідроксидом до появи рожевого кольору. Додавання глюкози та титрування натрій гідроксидом продовжують до тих пір, доки від чергової порції глюкози індикатор не перестає знебарвлюватися та залишається забарвленим у рожевий колір. Кількість мілілітрів лугу, що витратили на титрування розчину в присутності глюкози та фенолфталеїну, відповідає вмісту борної кислоти.

Визначення ацетатної кислоти

У конічну колбу вносять 20-25 см3 досліджуваного розчину ацетатної кислоти, додають 2-3 краплі фенолфталеїну та титрують 0,1н розчином натрій гідроксиду до з’явлення блідо-рожевого забарвлення, стійкого протягом 30 секунд. Розраховують кількість ацетатної кислоти.

Визначення карбонатної жорсткості води

Жорсткість води зумовлена вмістом розчинних солей Кальцію та Магнію. Розрізняють два види жорсткості: карбонатну (тимчасову) та некарбонатну (постійну).

Карбонатна жорсткість залежить від присутності в воді гідрогенкарбонатних солей Кальцію та Магнію. Ця жорсткість майже повністю усувається нагріванням розчину до кипіння. При цьому кальцій гідрогенкарбонат розкладається та осаджується:

Ca(HCO3)2 → CaCO3 + H2O + CO2↑

Магній гідрогенкарбонат при цьому також розкладається, але магній карбонат помітно розчинний у воді: 0,1г в 1 дм3.

Некарбонатна жорсткість зумовлена присутністю магній та кальцій хлоридів і сульфатів. Ці солі під час кипіння залишаються у воді.

Якщо цікавляться загальним вмістом Кальцію та Магнію незалежно від природи аніонів, то визначають загальну жорсткість води.

Жорсткість води виражають у міліграм-евівалентах розчинних солей Кальцію та Магнію в 1 дм3.

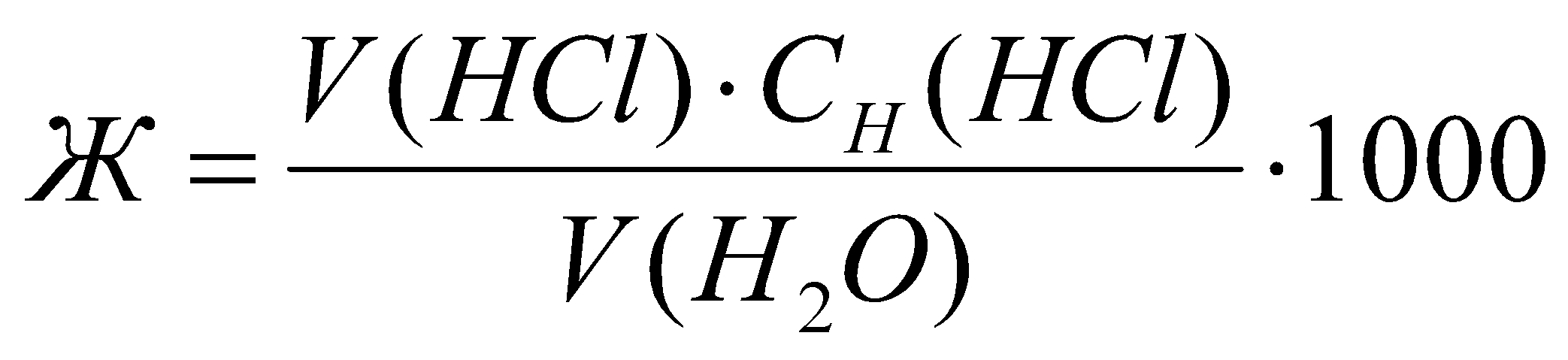
Для визначення карбонатної жорсткості відбирають піпеткою 100 см3 досліджуваної води, приливають 2-3 краплі метилового оранжевого, потім титрують 0,1н розчином хлоридної кислоти до переходу забарвлення індикатору з жовтого в рожеве.

При цьому відбуваються реакції:

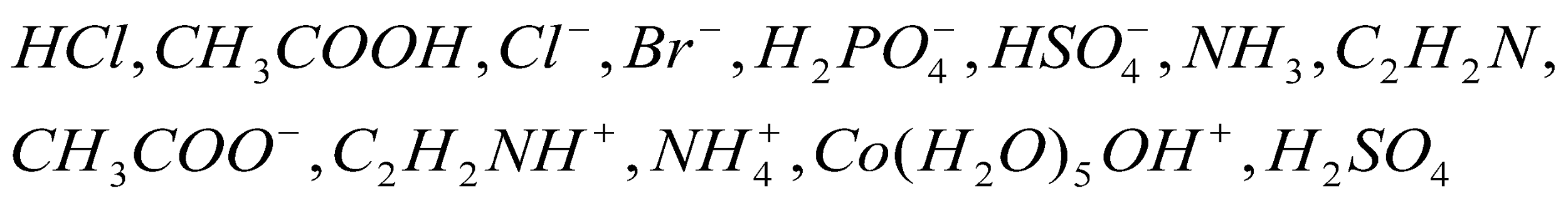
Ca(HCO3)2 + 2HCl = CaCl2 + 2CO2↑ + 2H2O

Mg(HCO3)2 + 2HCl = MgCl2 + 2CO2↑ + 2H2O

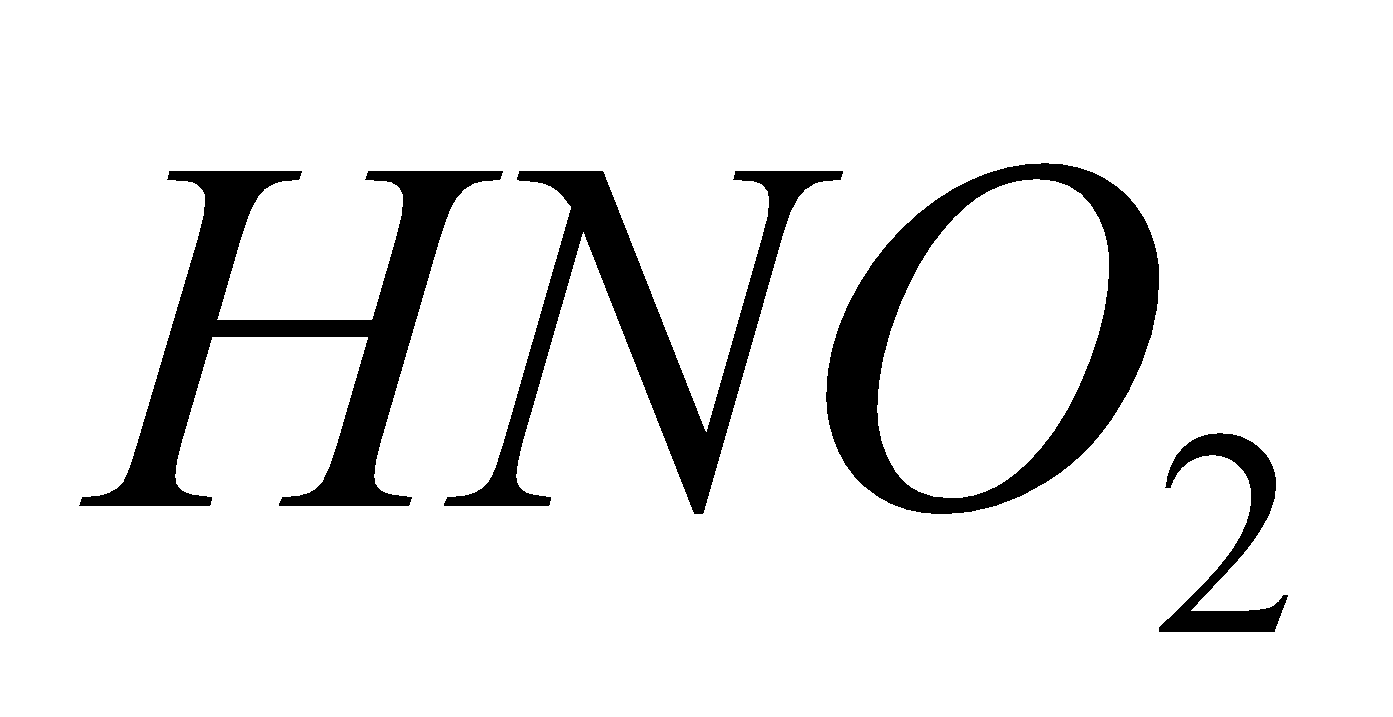
Карбонатну жорсткість розраховують у тисячних долях еквівалентної маси на 1л води за формулою:



**Контрольні запитання і завдання**

1. Сутність методу нейтралізації. Які речовини визначають методом нейтралізації? Які робочі розчини застосовують у цьому методі?
2. Що таке точка еквівалентності і як її фіксують?
3. Як можна приготувати титровані розчини? Чи всі речовини можуть бути використані для приготування таких розчинів шляхом взяття точної наважки? Яким вимогам повинні задовольняти установочні речовини?
4. Чим обумовлена зміна забарвлення індикаторів? У чому сутність іонної теорії індикаторів?
5. Криві титрування. Як можна підібрати індикатор для кислотно-основного титрування?
6. Що таке область переходу забарвлення індикатору та показник титрування рТ індикатору?
7. У чому сутність методу зворотнього титрування?
8. На чому ґрунтується метод визначення NaOH і Na2CO3 при їх сумісній присутності?
9. З яким індикатором можна проводити титрування мурашиної кислоти розчином натрій гідроксиду?
10. Чи можна титрувати розчин амоніаку сильною кислотою, використовуючи індикатор метиловий червоний?
11. 

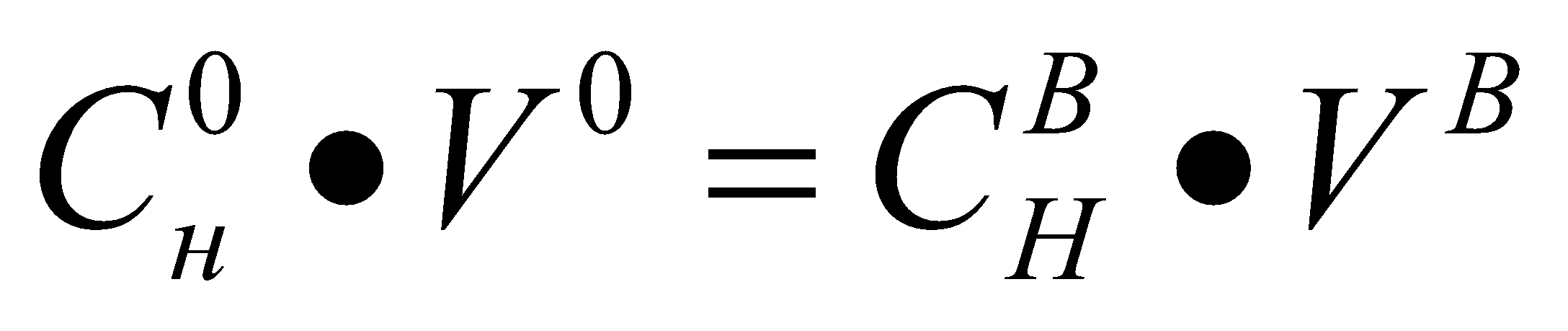
Серед наведених сполук знайдіть кислоти, основи за протолітичною теорією. Складіть спряжені пари.

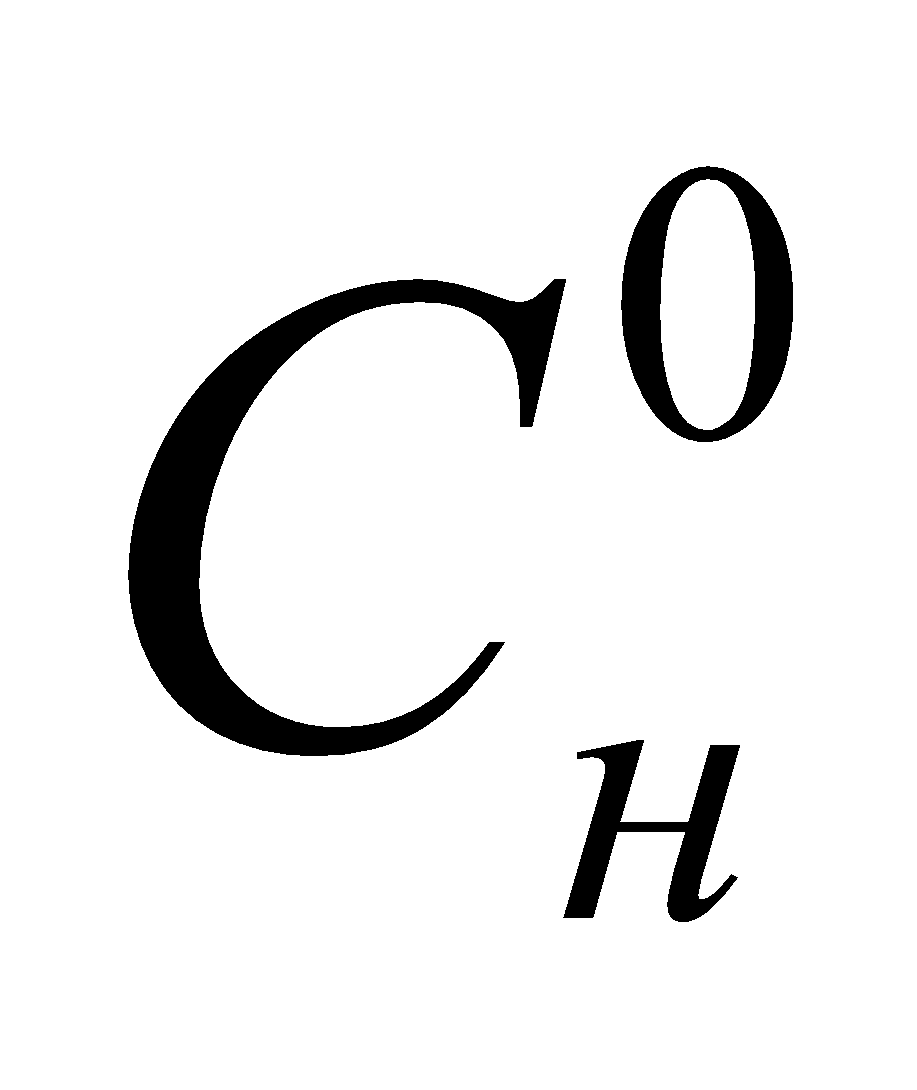
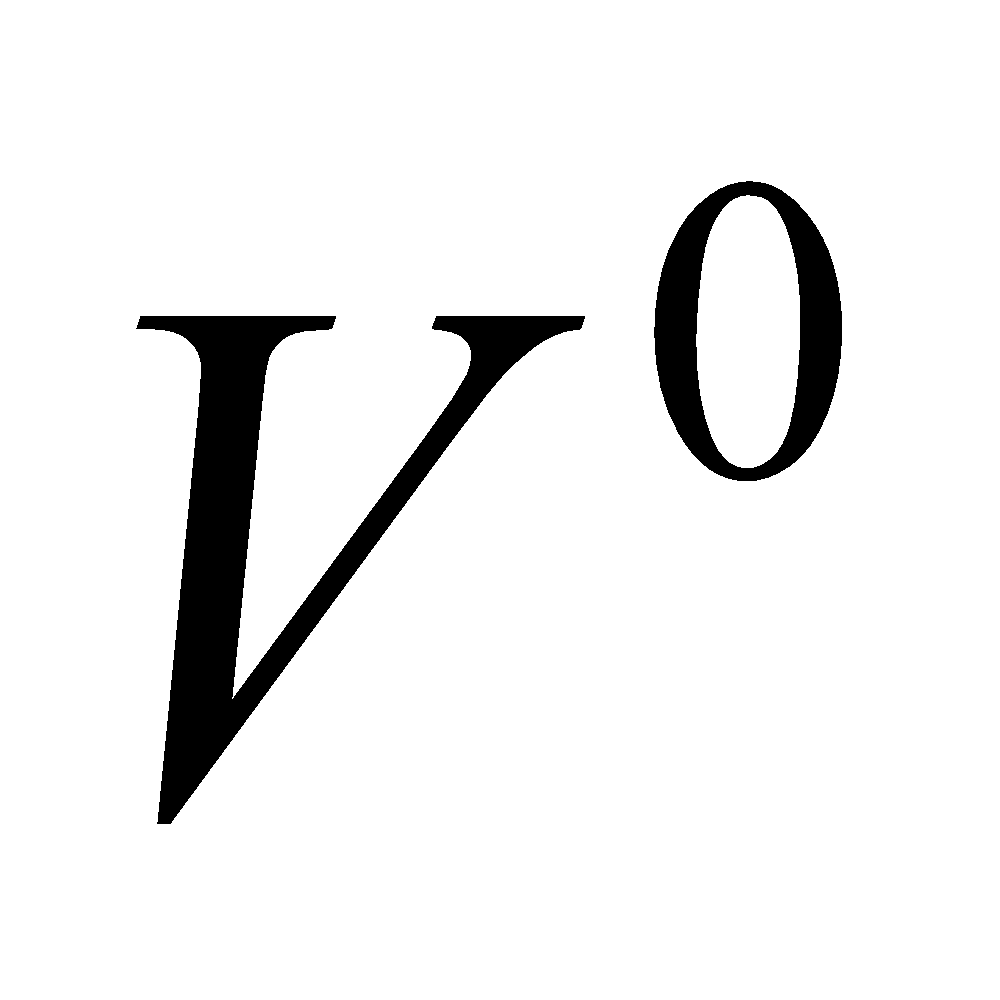
1. Чи можна титрувати  у водному розчині?
2. На чому базується визначення хлоридної та борної кислот у суміші?

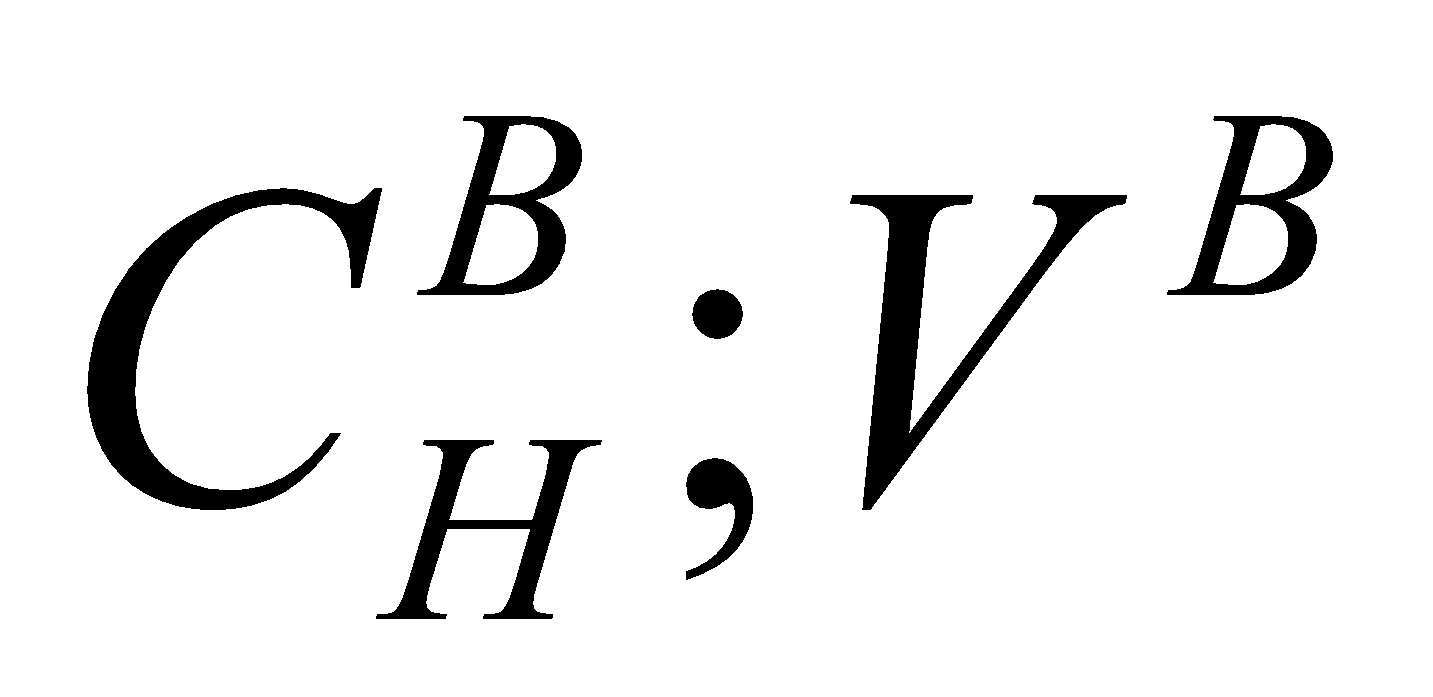
Методи окисно-відновного титрування

Ці методи засновані на реакції окислення-відновлення. Їх назва звичайно походить від застосованого титрованого розчину реагента, наприклад: перманганатометрія, дихроматометрія, броматометрія. В цих методах в якості титрованих розчинів відповідно застосовують: KMnO4, K2Cr2O7, KBrO3.

Методи об’ємного аналізу, що засновані на реакціях окислення-відновлення, використовують для кількісного визначення окисників або відновників в аналізованому розчині. Невідому концентрацію окисника або відновника визначають за формулою:



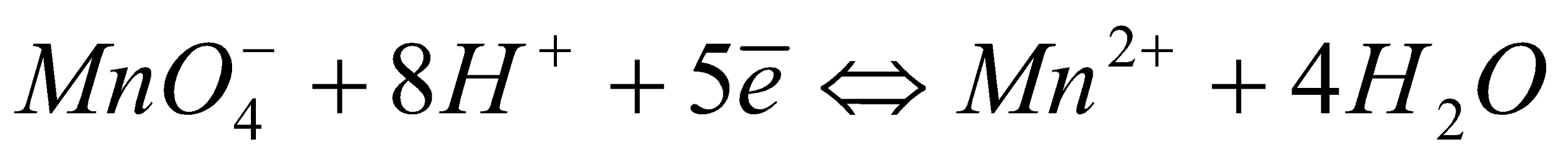
де ;- нормальна концентрація й об’єм розчину окисника;

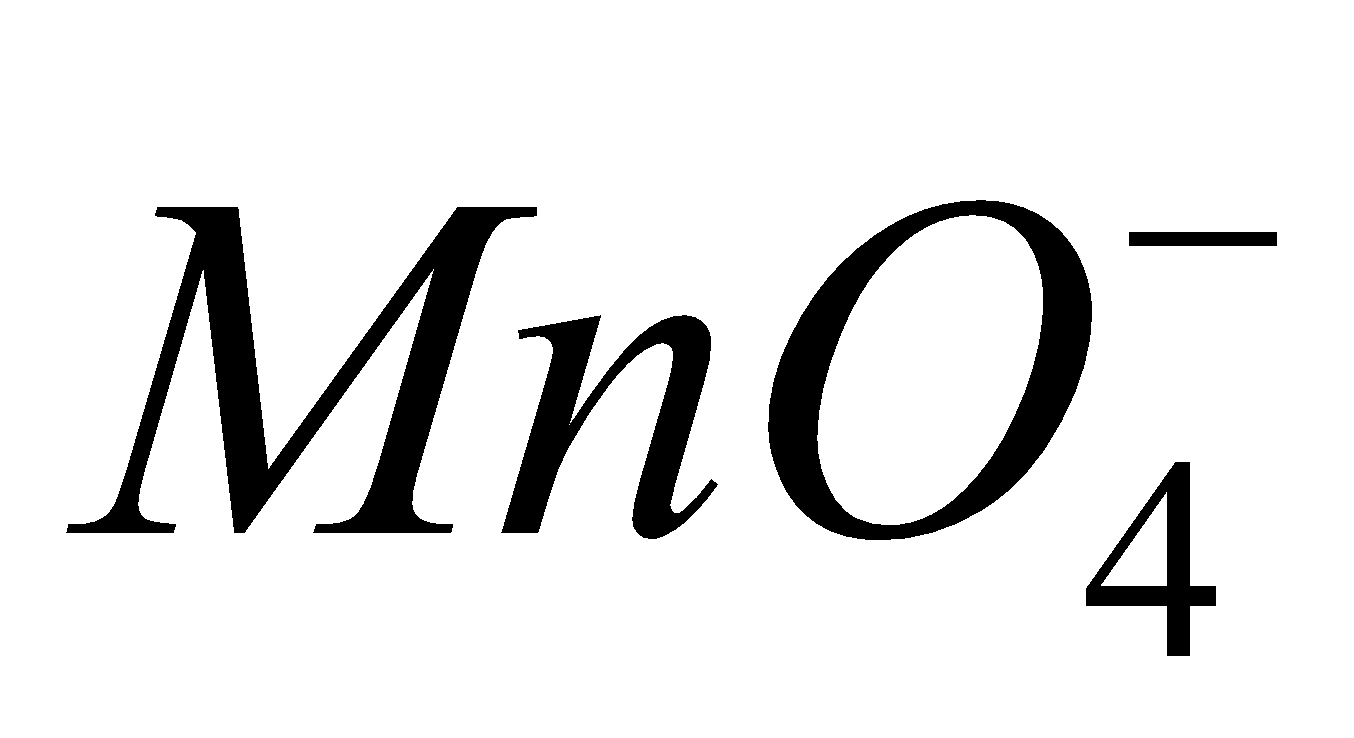
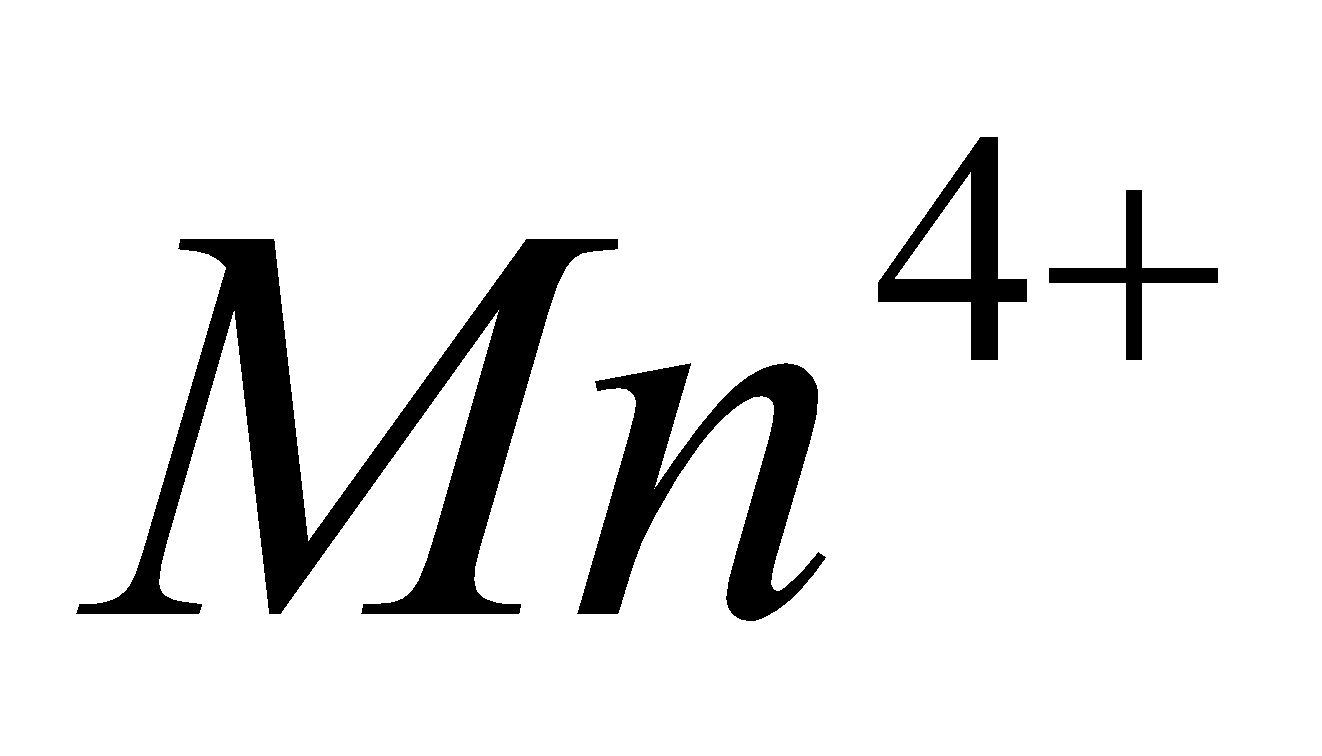
а  - нормальна концентрація й об’єм розчину відновника.

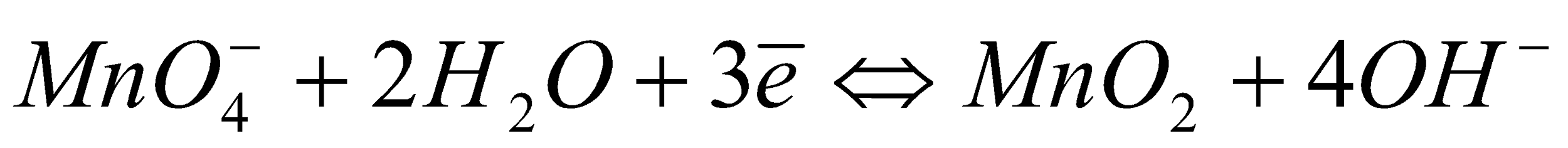
Перманганатометрія

Окисно-відновний потенціал калій перманганату в значній мірі залежить від кислотності середовища. В сильнокислотному середовищі перманганат-іон володіє високим окисно-відновним потенціалом (+1,51В), відновлюючись до Mn+2 , та застосовується для визначення багатьох відновників.

Калій перманганат є окисник і в кислому, і в нейтральному, і в лужному середовищі. Під час титрування кислих розчинів відновлюється до знебарвлених іонів Мn2+ :



У нейтральному та слабо лужному середовищі  відновлюється до :



Під час титрування перманганатом, як правило, не застосовують індикатори, так як сам реагент є дуже чутливим індикатором: 0,1 см3 0,01н розчину калій перманганату забарвлює 100 см3 води в блідо-рожевий колір.

Приготування приблизно 0,1н розчину калій перманганату

Калій перманганат не володіє властивостями вихідної речовини: сіль містить домішки манган (IV) оксиду; розкладається на світлі, відновлюється частинками пилу з повітря та органічними речовинами, що попадають у дистильовану стоячу воду. Тому розчин калій перманганату точно заданої концентрації не готують з точної наважки, а готують розчин приблизно заданої концентрації та встановлюють її нормальність за вихідною речовиною.

Виходячи з кислотності та об‘єму приготовленого розчину, розрахуйте яку наважку калій перманганату треба взяти для отримання приблизно 0,1н розчину перманганату. Розраховану наважку зважують на аналітичних терезах, переносять її у склянку та розчиняють у дистильованій воді в об‘ємі, приблизно рівному половині кінцевого об‘єму розчину. Після розчинення наважки розчин переносять у мірну колбу, розбавляють до риски дистильованою водою та перемішують. Розчин зберігають у скляному посуді з темного скла, захищаючи його від пилу, доки не закінчиться окислення органічних речовин, що містяться у воді. Осад манган (IV) оксиду, що випав, відфільтровують крізь скляний фільтр або розчин над осадом обережно зливають в скляний посуд з темного скла, захищений від пилу.

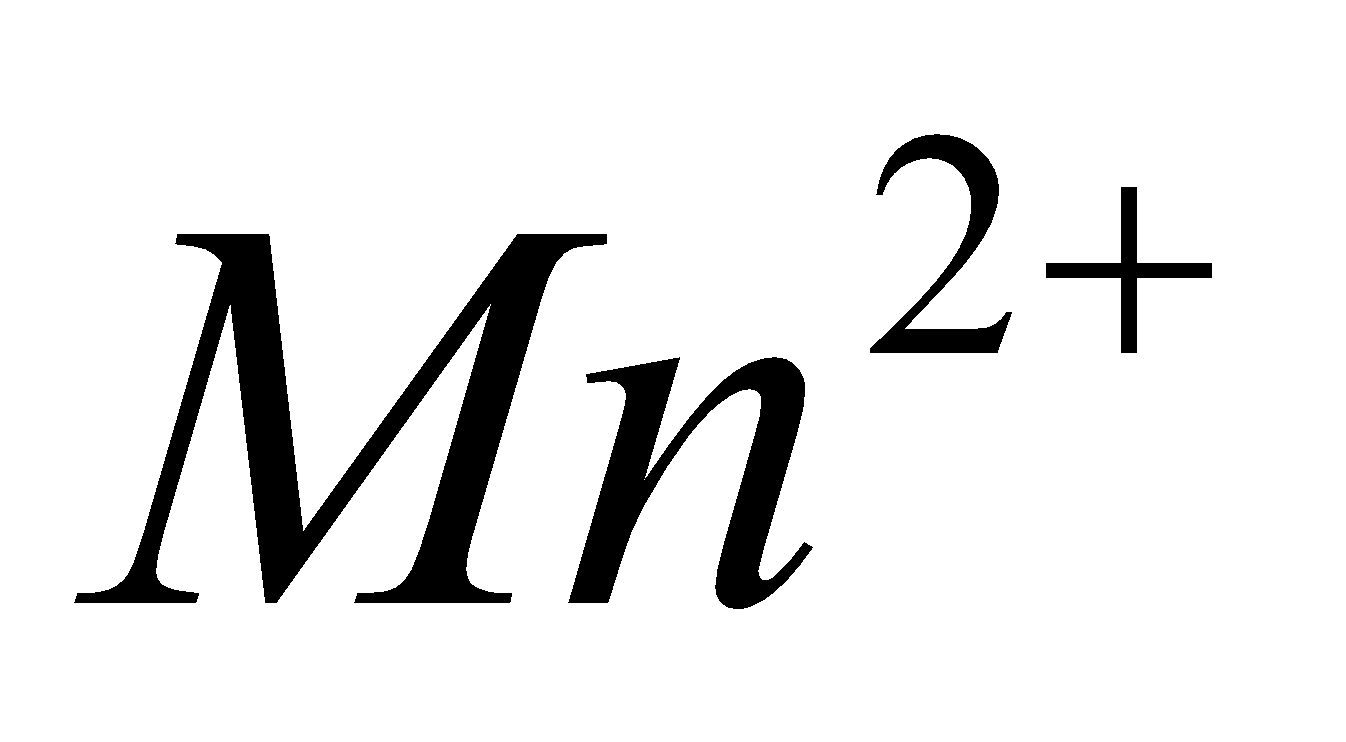
Після цього нормальну концентрацію отриманого розчину встановлюють за вихідною речовиною – оксалатною кислотою або її сіллю.

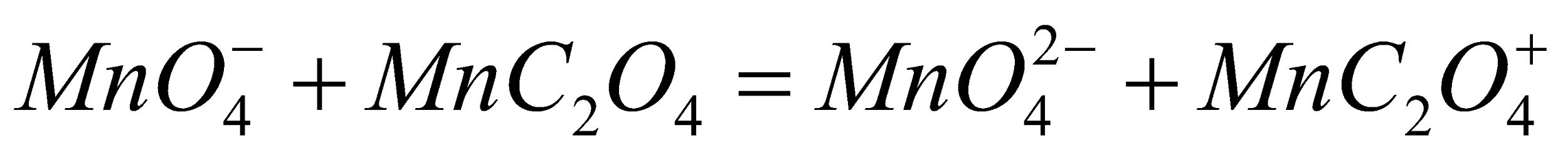
Стандартизація розчину калій перманганату

за оксалатною кислотою

Реакція між оксалат-іонами та перманганат-іонами не описується рівнянням реакції, яке часто приводять у підручниках:

5С2О42- + 2MnO4- + 16H+ = 2Mn2+ + 8H2O + 10CO2↑

навіть якщо вихідні та кінцеві продукти відповідають наведеним у даному рівнянні. В дійсності реакція протікає в декілька стадій, та для того, щоб вона почалась, необхідна присутність в розчині хоча б залишків :



Манганат-іон, що утворився в кислотному розчині, швидко диспропорціонує. Mn (ІІІ) утворює оксалатні комплекси складу Mn(C2O4)n(3-2n)+ , де n=1,2,3. Вони повільно розкладаються з утворенням Mn (ІІІ) та СО2. Таким чином, доки в розчині не знаходиться в достатніх концентраціях Mn (ІІІ), реакція між перманганат й оксалат-іонами відбувається дуже повільно, коли ж концентрація досягає певної величини, реакція починає протікати з більшою швидкістю.

Оскільки реакція спочатку протікає повільно, її проводять з нагріванням, однак нагрівати треба обережно, не доводячи до кипіння, оскільки в присутності великої кількості сульфатної кислоти може відбутися розкладення оксалатної кислоти або її солі.

Стандартизацію розчину перманганату проводять методом окремих наважок або піпетування. Для цього в колбу для титрування вносять наважку вихідної речовини, зважену на аналітичних терезах, або визначений об‘єм попередньо приготовленого розчину оксалатної кислоти або її солі з відомою концентрацією, потім приливають 10 см3 розбавленої (1:4) сульфатної кислоти, розбавляють розчин дистильованою водою приблизно до 50 см3, нагрівають розчин до 80-900С і титрують перманганатом, причому на початку титрування наступну краплю додають лише після того, як зовсім зникне забарвлення від попереднього. Потім, збільшуючи швидкість титрування, титрують до з‘явлення блідо-рожевого забарвлення, стійкого протягом 30 секунд.

Визначення Феруму в солях

Визначення Феруму перманганатометричним методом засновано на здібності калій перманганату в кислому середовищі окислювати Ферум(ІІ) до Феруму (ІІІ).

Напишіть рівняння процесу, що відбувається.

Якщо в розчині присутні іони хлору, то одночасно відбувається відновлення перманганат-іонів. Тому перманганат витрачається в кількості, перевищуючій ту, яка еквівалентна Феруму, що міститься в пробі. Це має місце внаслідок того, що реакція між перманганатом і ферум оксидом індуціює реакцію окислення хлору перманганатом.

Напишіть рівняння реакції окислення хлору.

Для запобігання процесу в розчин вводять іони двовалентного Мангану.

Визначення вмісту Феруму проводять наступним чином. Наважку солі Феруму 0,4-0,5г переносять у конічну колбу місткістю 250 см3, приливають 10 см3 сульфатної кислоти (1:4), розбавляють розчин дистильованою водою приблизно до 70 см3 та титрують розчином калій перманганату до з‘явлення блідо-рожевого забарвлення.

Розраховують відсотковий вміст Феруму в солі, що аналізують.

Визначення Мангану в рудах

Руда, що містить Манган, переводиться в розчин за допомогою хлоридної кислоти.

Напишіть рівняння реакції.

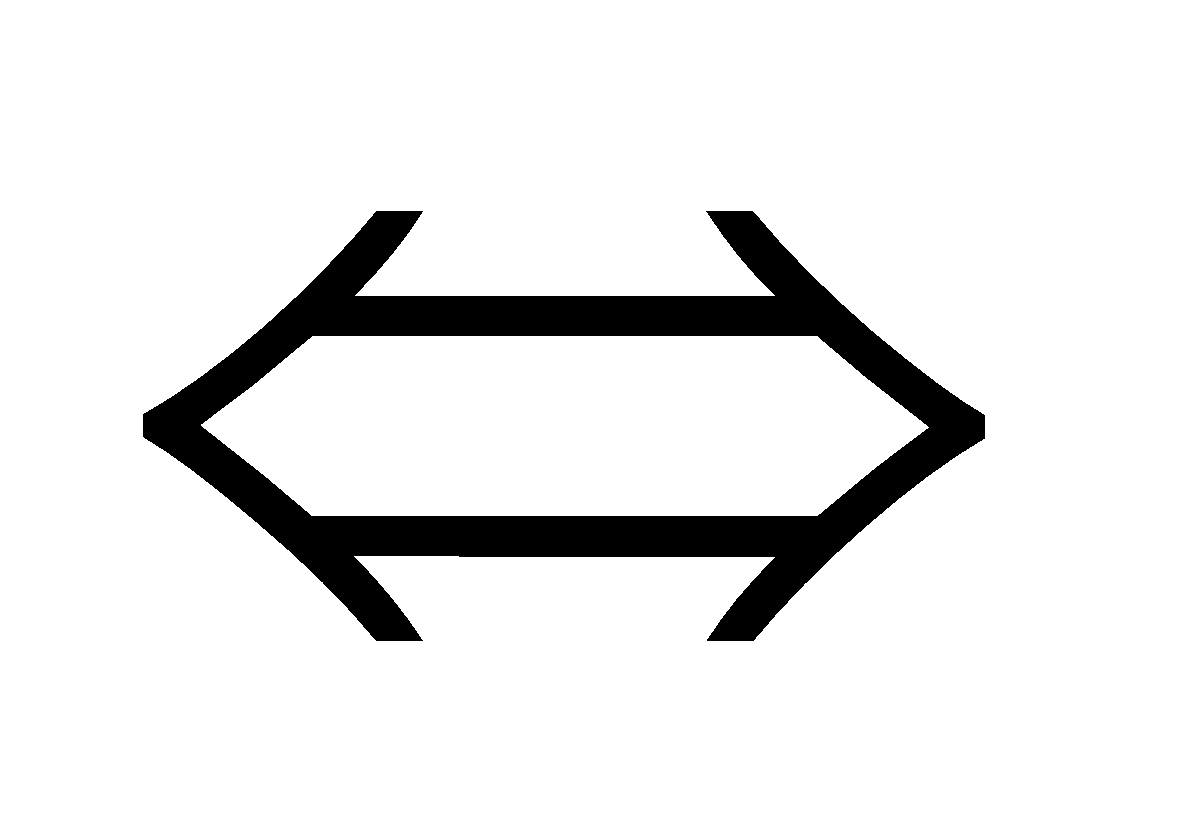
Mn2+, що утворюється в нейтральному середовищі окислюють титруванням, розчином KMnO4.

Напишіть рівняння реакції.

Для нейтралізації розчину й осадження заважаючих елементів у вигляді гідроксидів застосовують суспензію цинк оксиду, яку додають в надлишку.

Надлишок цинк оксиду потрібен за наступних причин:

1. щоб нейтралізувати надлишок кислоти, що вводять для розчинення;
2. щоб нейтралізувати кислоту, що утворюється в результаті реакції окислення:

3Mn2+ + 2MnO4- + 2H2O  5MnO2 + 4H+

оскільки інакше буде йти розчинення MnO2.

1. щоб перешкодити адсорбції іонів мангану осадом манган гідроксиду, і за наявністю надлишку іонів Zn2+ в розчині адсорбуються переважно останні, а не іони Mn2+.

Для кращої коагуляції осаду манган гідроксиду титрування проводять в гарячому розчині при великому розбавленні та сильному збовтуванні. Під час розрахунків результатів аналізу необхідно звернути увагу на те, що концентрація розчину встановлювалася в кислотному середовищі, а визначення Mn2+ проводиться в слабко-кислому, майже нейтральному середовищі.

**Хід аналізу**

Наважку руди 0,5г розчиняють в 20 см3 хлоридної кислоти (1:1) та кип‘ятять до видалення хлору. Потім додають 100 см3 води, нагрівають до кипіння та додають при взбовтуванні суспензію ZnO в воді. Якщо в руді присутній Ферум, він осаджується в вигляді гідроксиду на дні посуду. Під осадом ферум гідроксиду повинен залишитись невеликий надлишок цинк оксиду (шар 3 см в діаметрі).

Потім розчин (з осадом) переносять в мірну колбу на 250 см3, охолоджують, розбавляють до риски водою, добре перемішують, дають розчину відстоятись. Потім відбирають пробу прозорого розчину (50 см3), переносять у велику конічну колбу, розбавляють водою до 500 см3, нагрівають до кипіння, додають ще небагато суспензії цинк оксиду та титрують при сильному збовтуванні до забарвлення розчину над осадом, що відстоявся, в блідо-рожевий колір.

Розраховують вміст Мангану в руді в відсотках.

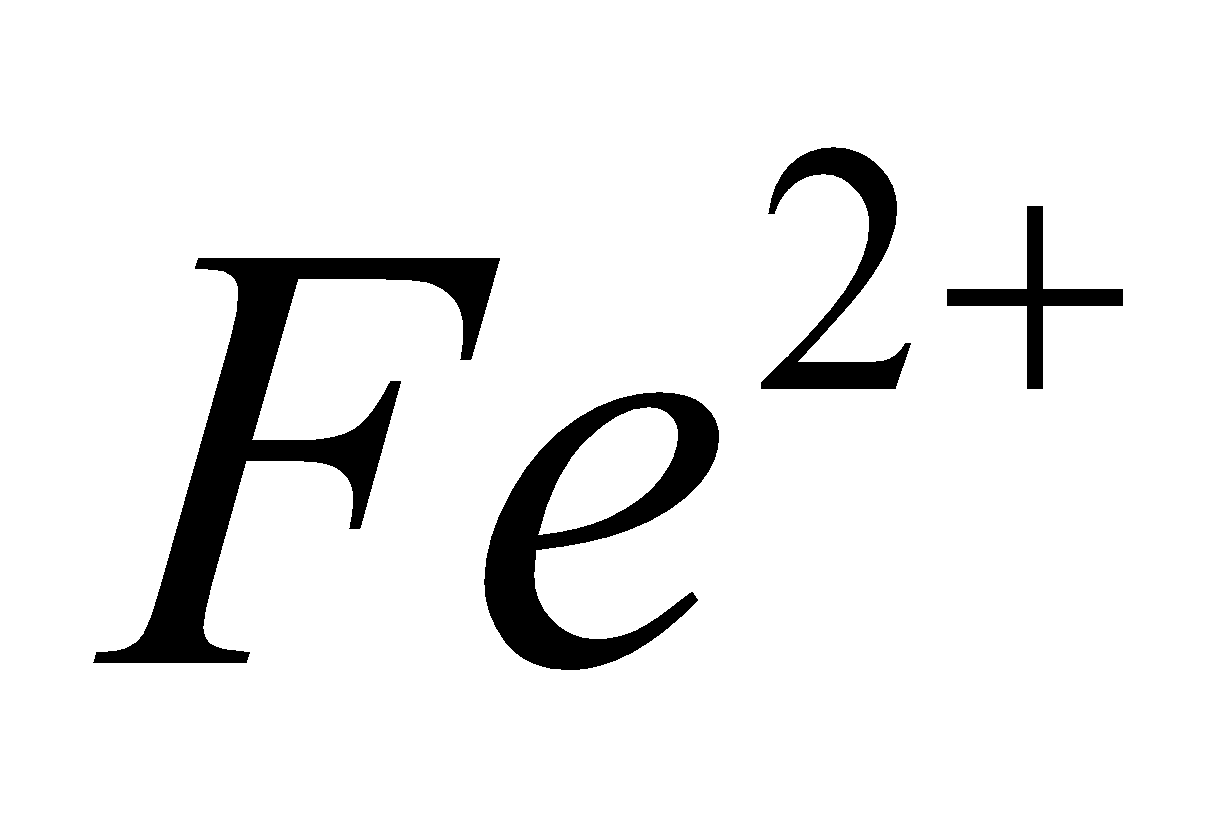
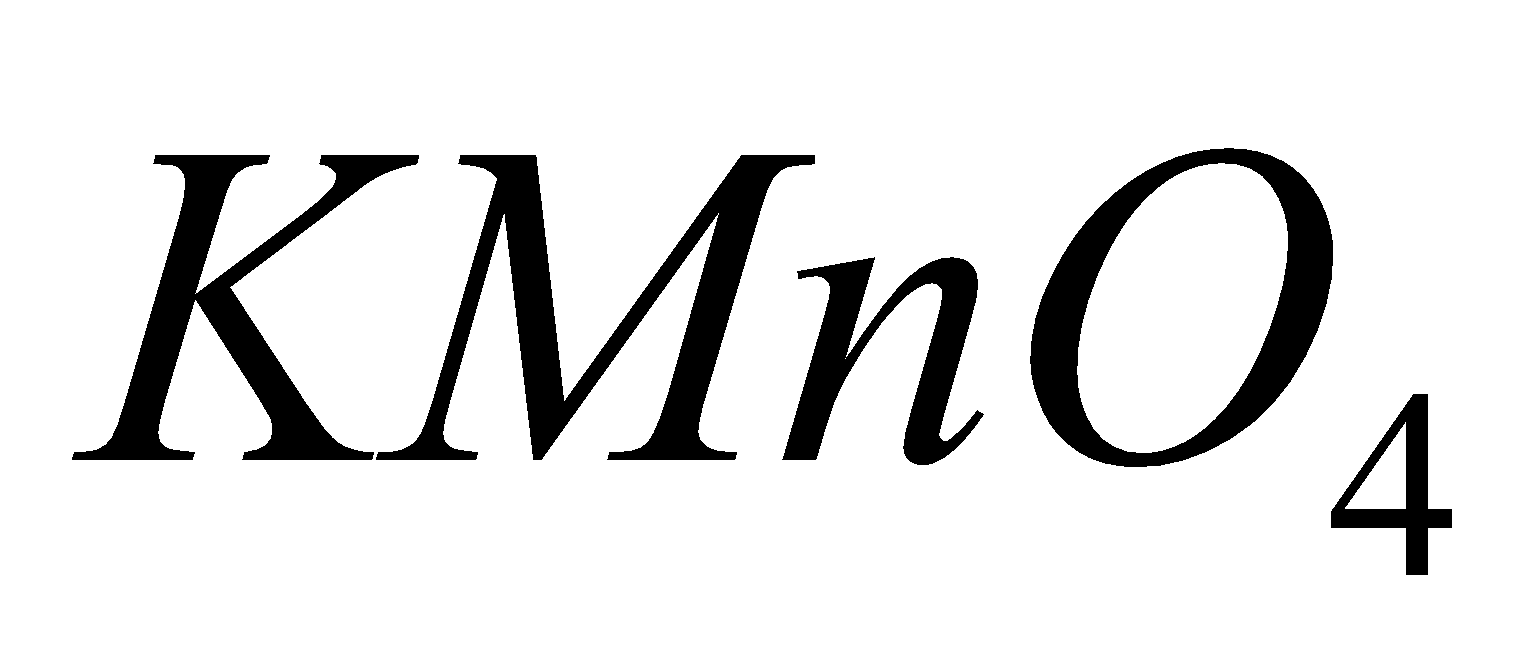
Визначення кількості гідроген пероксиду в розчині

Гідроген пероксид володіє одночасно властивостями окисника та відновника. Перманганатометричний метод визначення Н2О2 заснований на окисленні його до вільного кисню за реакцією:

2MnO4- + 5O22- + 16H+ = 2Mn2+ +5O20 + 8H2O

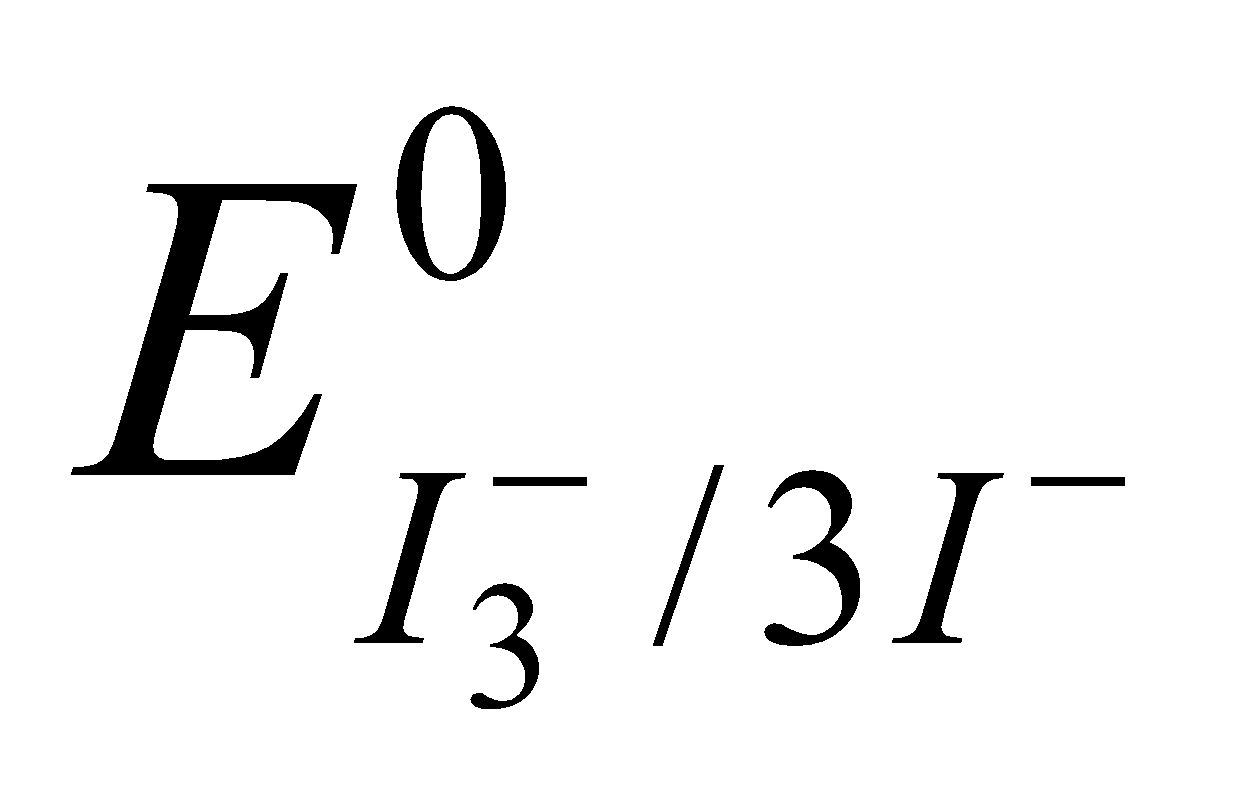
До досліджуваного розчину додають 10-15 см3  розбавленої (1:4) сульфатної кислоти, потім розчин титрують (без нагрівання) робочим розчином перманганату до з‘явлення незникаючого рожевого забарвлення та розраховують вміст гідроген пероксиду.

**Контрольні запитання і завдання**

1. Який принцип лежить в основі методу окисно-відновного титрування?
2. Які методи окисно-відновного титрування застосовують у хімічному аналізі? Які реакції лежать в основі цих методів?
3. У чому сутність метода перманганатометрії?
4. Чому не потрібен індикатор під час перманганатометричних визначень?
5. В якому середовищі проводять титрування в методі перманганатометрії? Чому?
6. Чому в методі перманганатометрії не використовують хлоридну та нітратну кислоти для створення кислотного середовища?
7. Чи можна приготувати титрований розчин калій перманганату з точної наважки? Чому?
8. Яку дію чине світло на розчин калій перманганату під час збереження?
9. Чому титрування оксалатної кислоти розчином калій перманганату в кислотному середовищі необхідно проводити при температурі 70-80○С?
10. Напишіть рівняння реакції калій перманганату з сіллю Мора в кислотному середовищі.
11. Визначте молярну масу еквіваленту окисника і відновника в реакціях: 
12. Розрахуйте потенціал системи, якщо до 100мл (0.1н) додали 90 мл розчину  (0.1н).

Йодометрія

Цей метод титриметричного аналізу заснований на реакції:

I3- + 2e = 3I-, =+0,545В

Таким чином, йод є окислювачем середньої сили, тому дану систему використовують для визначення як окисників, так і відновників.

В якості індикатору в йодометрії застосовують свіжоприготовлений 1%-ний розчин крохмалю. Під час взаємодії крохмалю з йодом відбуваються два процеси: комплексоутворення й адсорбція, в результаті яких утворюється сполука синього кольору, чутливість реакції крохмалю з йодом велика, але різко падає зі збільшенням температури. Крохмаль потрібно додавати в титрований розчин лише тоді, коли основну кількість йоду вже відтитровано, інакше спостерігається перевитрата натрій тіосульфату (титранта).

Стандартизація розчину натрій тіосульфату

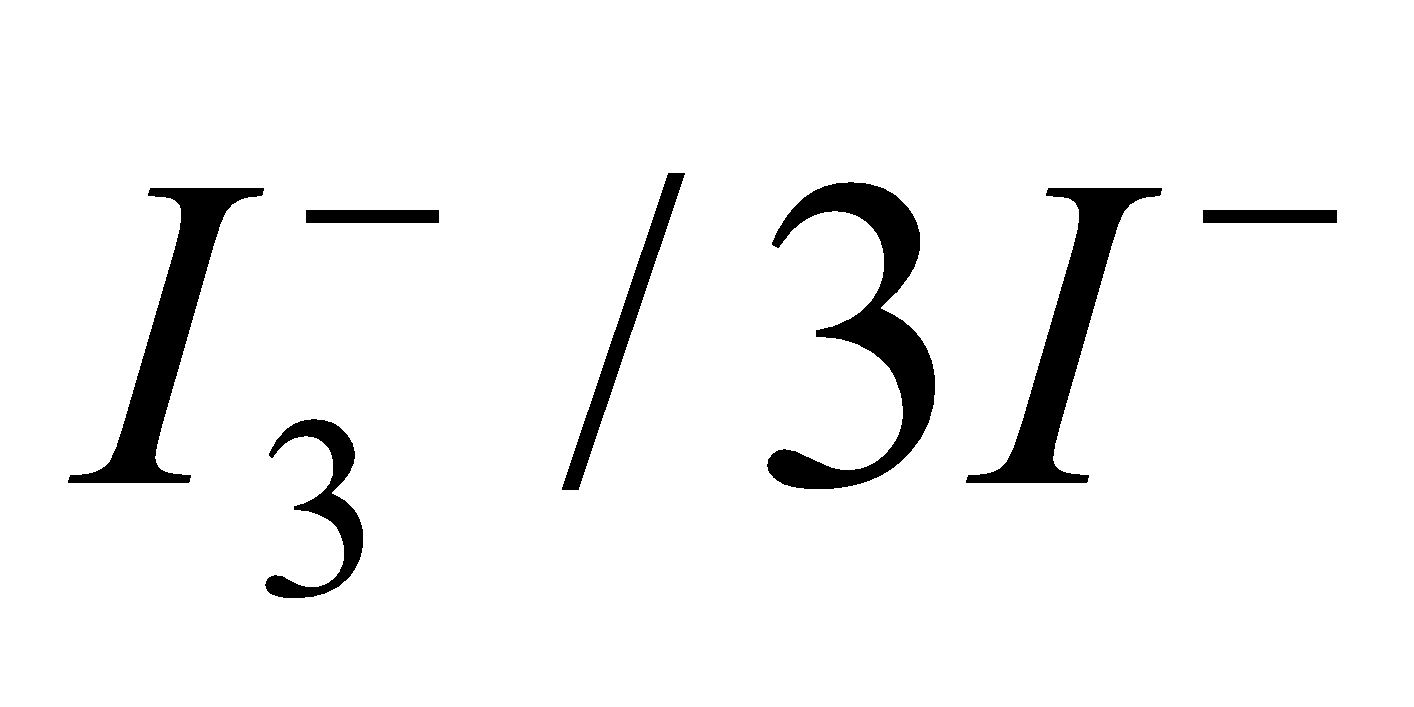
за розчином калій біхромату

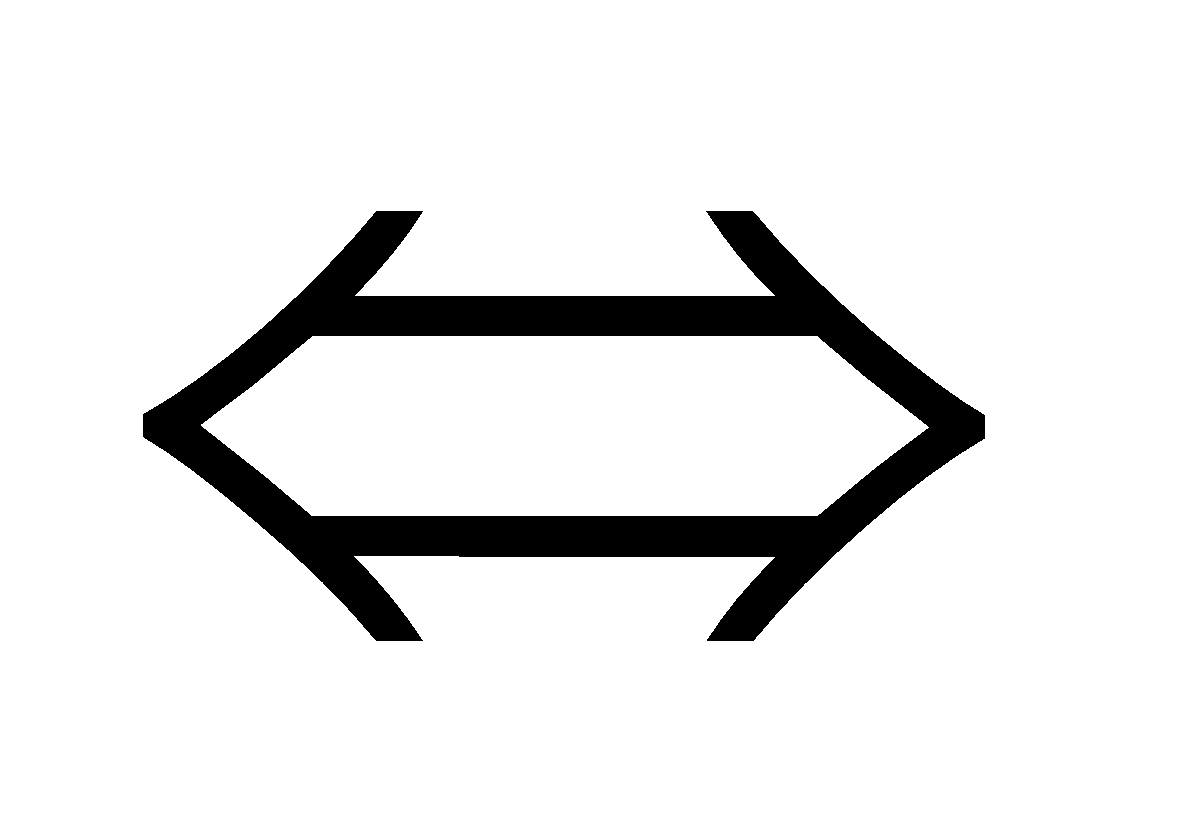
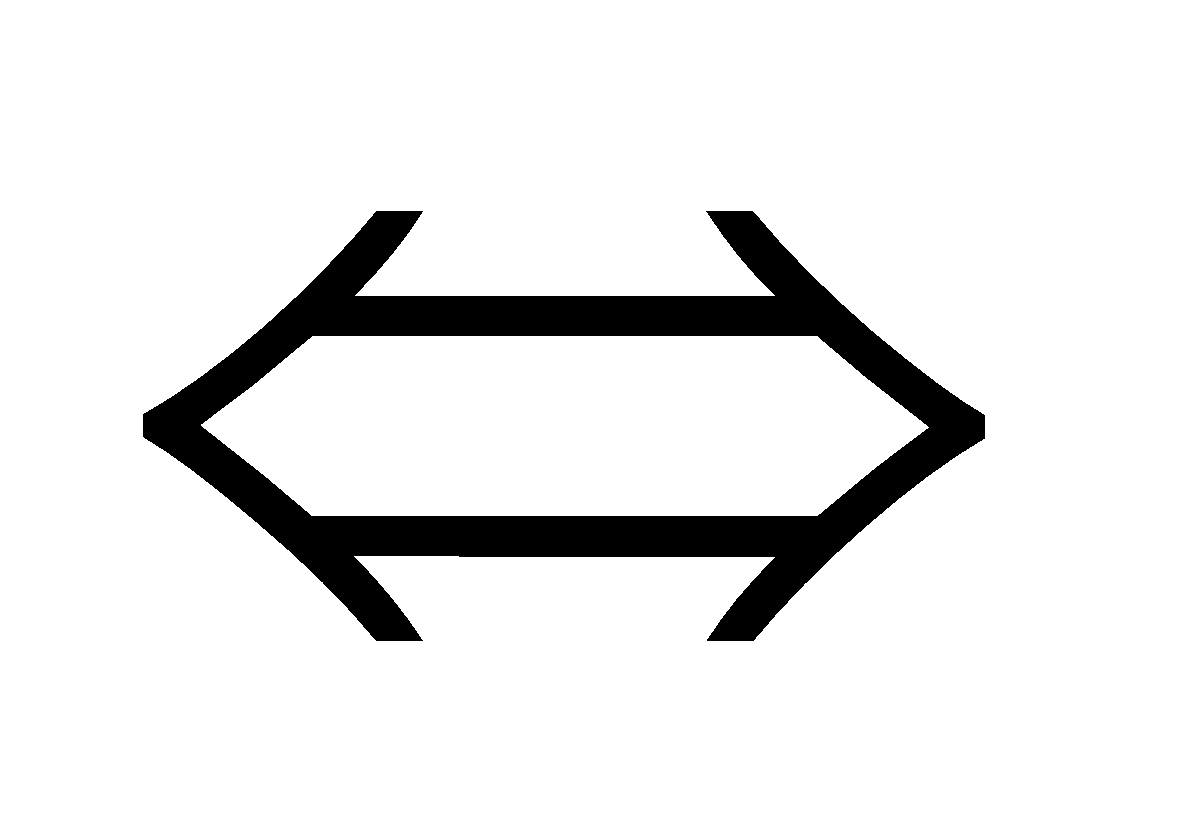
Титрувати натрій тіосульфат – один з найважливіших робочих розчинів в йодометрії – безпосередньо калій біхроматом неможливо, так як він реагує зі всіма сильними окислювачами (біхромат, перманганат, бромат і тому подібне) нестехіометрично, тому для встановлення титру тіосульфату за біхроматом застосовують метод заміщення. Спочатку використовують реакцію між біхроматом та йодидом:

Сr2O72- + 6I- +14H+ = 2Cr3+ +3I2 +7H2O

Йод, що виділяється в еквівалентній біхромату кількості, відтитровують тіосульфатом:

I2 + 2S2O32-  = 2I- + S4O62-

Для протікання першої реакції необхідна порівняно висока концентрація гідроген-іонів (для підвищення потенціалу системи Cr2O72-/2Cr3+), великий надлишок йодиду (для зниження потенціалу системи  та для розчинення йодиду, що виділяється), а також потрібен деякий час, так як швидкість реакції невелика. Хоча реакція йоду з тіосульфатом протікає значно швидше, ніж реакція тіосульфату з гідроген-іонами:

2H+ + S2O32-  H2S2O3  H2O + SO2 + S,

Все ж таки перед титруванням йоду необхідно знизити концентрацію гідроген-іонів розбавленням.

Оскільки калій біхромат відповідає усім вимогам, що пред‘являють до вихідних речовин, можна приготувати його розчин точної концентрації шляхом розчинення певної наважки в відповідному об‘ємі. Розраховують наважку калій біхромату, потрібну для приготування 0,05н розчину біхромату в об‘ємі 250 см3.

Наважку зважують на аналітичних терезах, переносять у мірну колбу, розчиняють у невеликій кількості дистильованої води та після закінчення розчинення доводять водою до риски та перемішують.

Піпеткою відбирають 20-25 см3 приготовленого розчину калій біхромату в конічну колбу, розбавляють до 40-50 см3 дистильованою водою, потім додають 10 см3 розбавленої (1:4) сульфатної кислоти та 2г сухого калій (амоній) йодиду, виваженого на технічних терезах.

Колбу закривають годинниковим склом і залишають у темному місці на 3-5 хвилин для повного виділення йоду. Потім йод, що виділився, титрують тіосульфатом до блідо-жовтого забарвлення, додають 1-2 см3 розчину крохмалю та продовжують повільно титрувати під час енергійного перемішування до зникнення синього забарвлення розчину. При цьому розчин не знебарвлюється повністю, так як у ньому залишаються іони Хрому (ІІІ), які забарвлюють розчин у зеленкуватий відтінок.

Розраховують нормальну концентрацію розчину натрій тіосульфату.

Йодометричне визначення кислот

Йодометричне визначення кислоти в розчині засновано на реакції:

ІО3- + 5І- + 6Н+ = 3І20 + 3Н2О,

яка проходить кількісно та дуже швидко. Якщо до розбавленого розчину хлоридної кислоти додати в надлишку нейтральний розчин калій йодиду та йодату, то гідроген-іони виділяють еквівалентну їм кількість вільного йоду, який відтитровують натрій тіосульфатом.

Для проведення визначення до отриманого розчину кислоти додають 50 см3 води, по 20 см3 0,2н розчину калій йодату та 0,2н розчину калій йодиду та тирують натрій тіосульфатом до солом‘яно-жовтого кольору. Потім додають крохмаль і продовжують титрувати тіосульфатом до знебарвлення розчину.

Результат виражають у грамах кислоти.

Титриметричне йодометричне визначення Купруму в сплавах

Сутність методу: метод заснований на відновленні Купрум (ІІ) до Купрум (І) калій йодидом та титруванні І2, що виділився, розчином натрій тіосульфату Na2S2O3.

**Хід аналізу**

Наважку сплаву масою 0,1-0,2г поміщають у конічну колбу на 250 мл, приливають 10 мл HNO3 (1:1) та розчиняють під час нагрівання; приливають 1 см3 насиченого розчину сечовини (100 г у 100 мл гарячої води) для видалення нітроген оксидів. Стіни колби обливають холодною водою, розбавляють до 100 мл, відтитровують, приливають 20 мл 20%-ного свіжоприготовленого розчину КІ і титрують 0,1н розчином Na2S2O3.

Розраховують у відсотках вміст Купруму.

Визначення кількості Купруму в розчині

Визначення купруму засновано на тому, що в кислотному середовищі іони Купруму (ІІ) відновлюються йодид-іонами до одновалентних, а йодид окислюється до молекулярного. Йод, що виділився, титрують тіосульфатом у присутності крохмалю в якості індикатору.

Напишіть рівняння реакції.

Розчин солі Купруму, що аналізують, доводять дистильованою водою до 40 см3, додають 10 см3 2н розчину сульфатної кислоти та 2г калій йодиду. Накривають колбу годинниковим склом і залишають стояти 2-3 хвилини до повного виділення йоду. Йод, що виділився, титрують тіосульфатом спочатку без індикатору до переходу темно-бурого кольору суспензії в жовтий і потім у присутності крохмалю до переходу синього кольору в тілесний.

Розраховують вміст Купруму в розчині в грамах.

**Контрольні запитання і завдання**

1. У чому полягає сутність йодометрії?
2. Який індикатор та робочі розчини використовують у методі йодометрії? Назвіть особливості застосування індикатора.
3. Перерахуйте умови, які необхідно дотримувати під час йодометричних визначень?
4. Як проводять визначення окисників методом йодометрії?
5. Як проводять визначення відновників методом йодометрії?
6. Чи можна приготувати розчин натрій тіосульфату шляхом розчинення точної наважки? Чому?
7. Напишіть рівняння реакцій, які лежать в основі кількісних визначень Купруму в мідному купоросі, Хрому в калій дихроматі, натрій сульфіду в технічному натрій сульфіді.
8. Які методики застосовують у методі йодометрії? У чому суть прямого, зворотного та непрямого титрувань? Як обчислити кількісний вміст речовини в препараті за результатами зворотного титрування?
9. Чи можна йодометричним методом визначити As (ІІІ) та As (V)?

Дихроматометрія

У дихроматометрії титрованим розчином є розчин калій дихромату. Його можна приготувати шляхом взяття точної наважки: він легко очищується перекристалізацією з водного розчину та довгий час зберігає титр незмінним. У кислотному середовищі дихромат є сильним окислювачем і застосовується для визначення відновників, сам він відновлюється до тривалентного хрому.

Е0 (Cr2O72-/2Cr3+ ) = +1,33B.

Під час титрування калій дихромату застосовують окисно-відновні індикатори – дифеніламін, дифенілбензидин та інші.

Визначення Феруму в руді

Визначення Феруму в руді засновано на окисленні дихроматом попередньо відновленого Феруму.

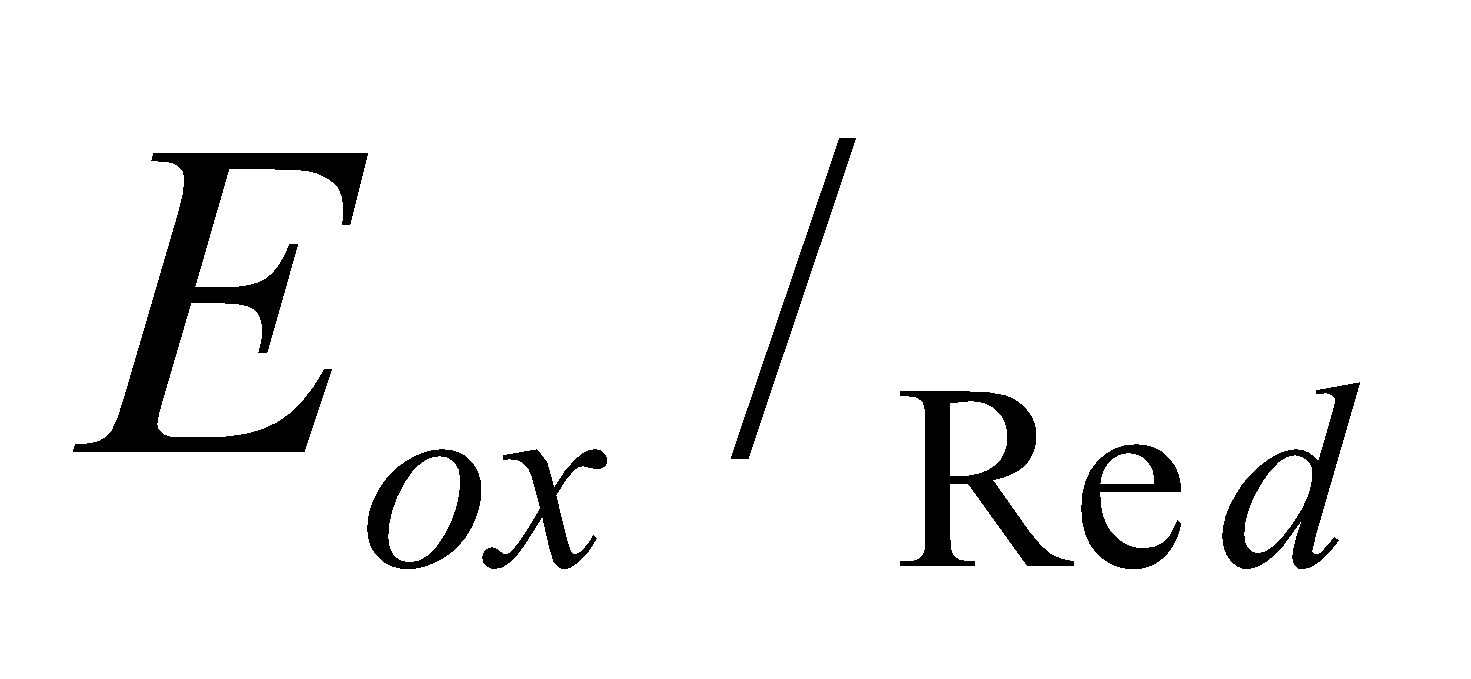
Напишіть рівняння реакції окислення Феруму (ІІ).

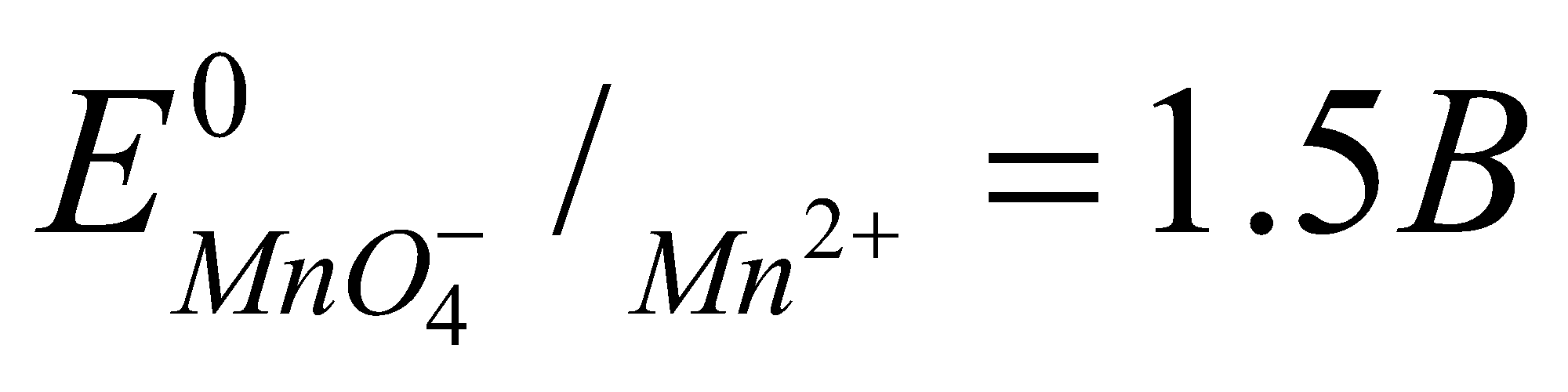
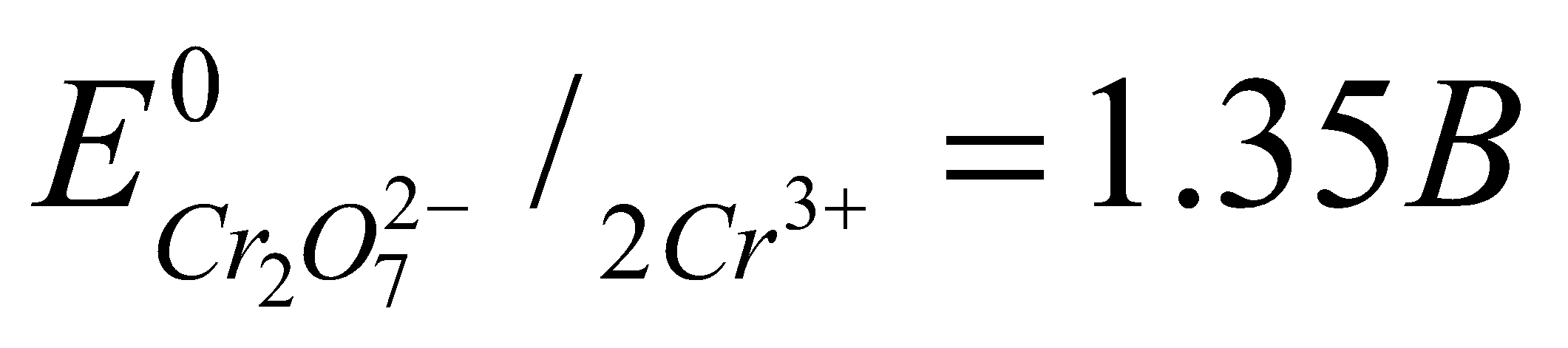
Для проведення визначення наважку руди 0,2г кількісно переносять у конічну колбу та додають 20 см3 концентрованої хлоридної кислоти. Нагрівають до повного розчинення та додають 10-15 см3 води.

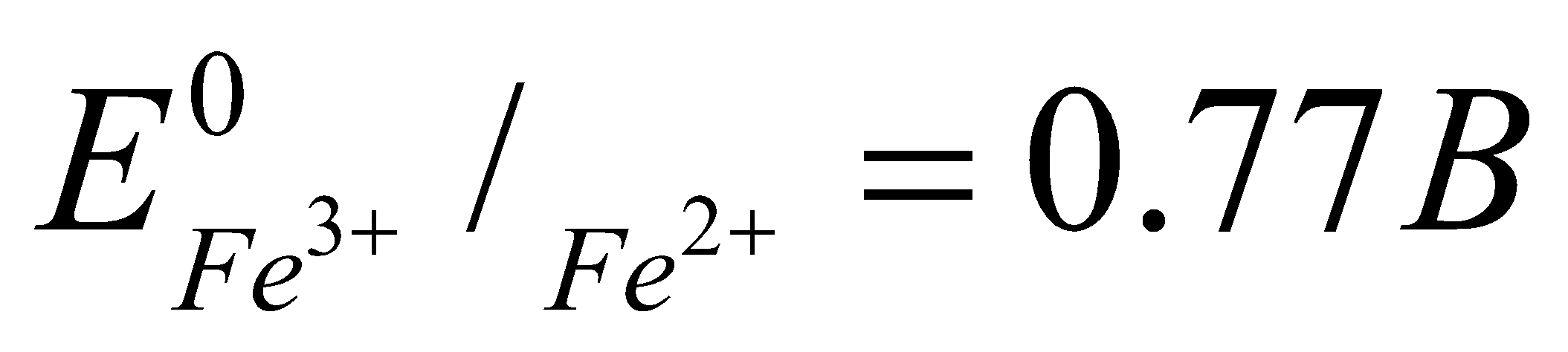
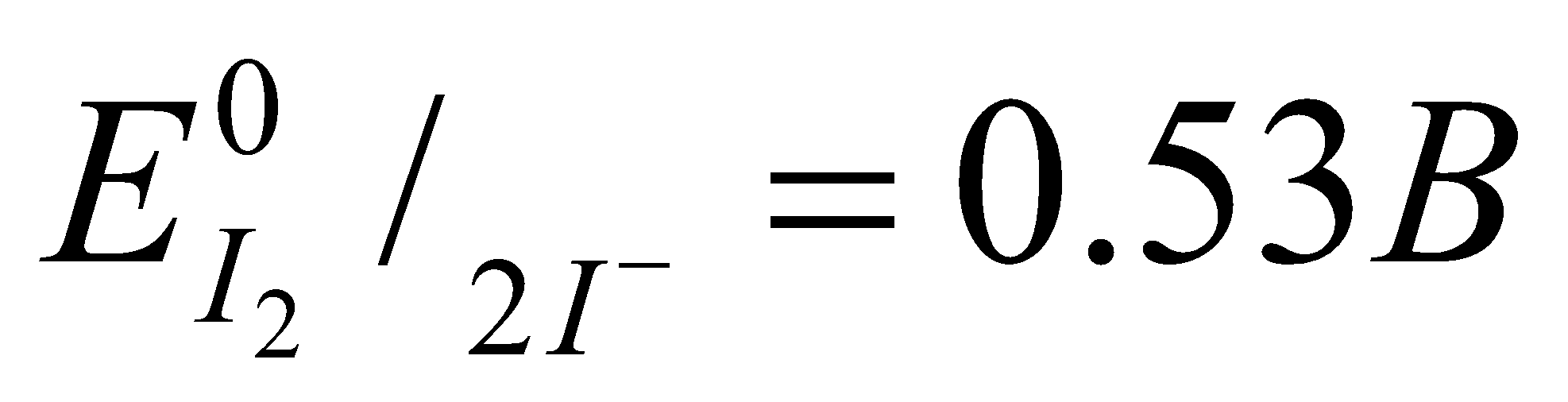
У розчин, що кипить, занурюють алюмінієвий стрижень для відновлення Феруму. Про кінець відновлення судять за знебарвленням розчину. Після цього алюмінієвий стрижень виймають та змивають водою. Потім додають 100 см3 води, 10 см3 концентрованої хлоридної кислоти, 5-7 крапель індикатору та титрують розчином калій дихромату до переходу забарвлення. У випадку застосування дифеніламіну забарвлення переходить із зеленого у фіолетово-синє, у випадку фенілантранілової кислоти – зі світло-зеленого в червоно-фіолетове.

Розраховують відсотковий вміст Феруму в руді.

**Контрольні запитання**

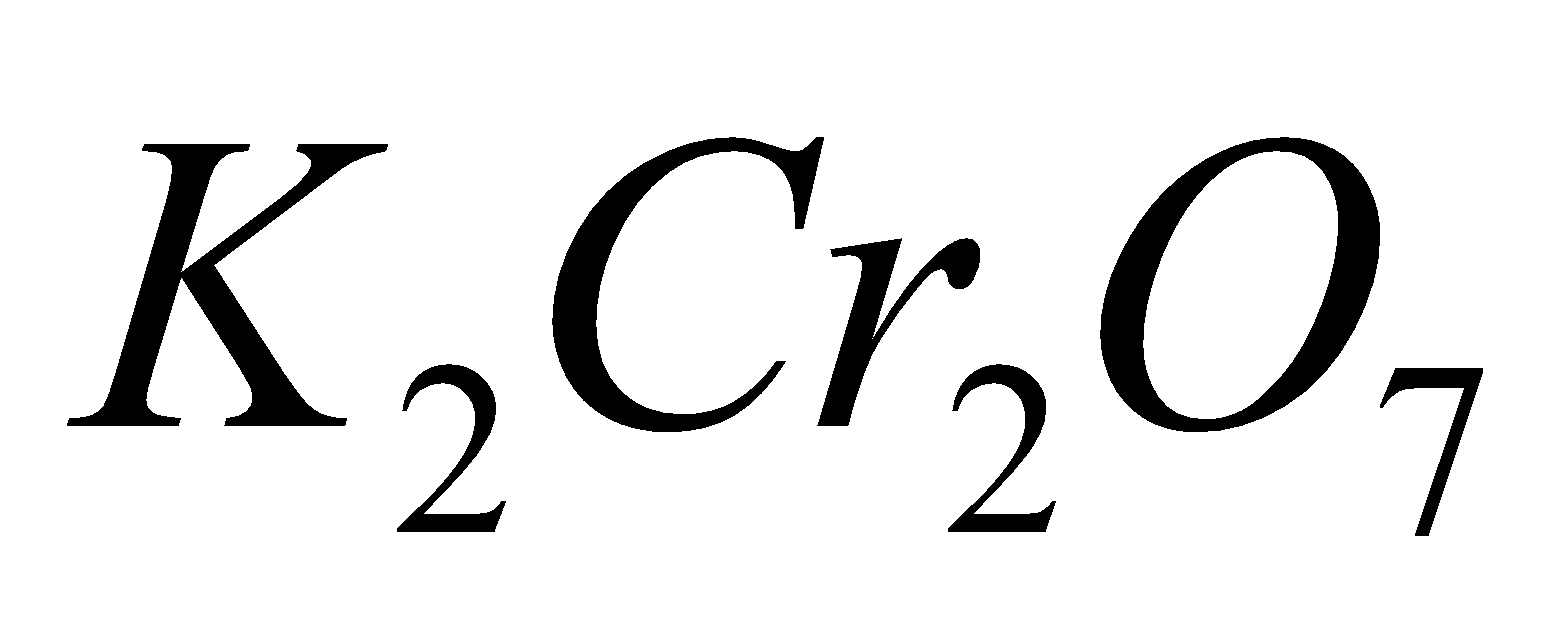
1. Рівняння, яке характеризує потенціал red-ох системи.
2. Фактори, які впливають на величину .
3. Напрямок red-ох реакцій.
4. Визначте, які речовини будуть вихідними, а які – продуктами для системи:

1) ,

2) ,

5. Способи підвищення швидкості реакцій.

6. Який red-ох метод є безіндикаторний?

7. Чи можна визначити Ферум (ІІ) титруванням  з індикатором фенілантраніловою кислотою?

8. Поясніть, що таке титрувальна частка f.

Методи осаджувального титрування

Аргентометрія

Методи осаджувального титрування об‘єднують об‘ємно-аналітичні визначення, засновані на реакціях осадження. Найбільш часто в методі осадження використовують реакції утворення практично нерозчинних солей Аргентуму.

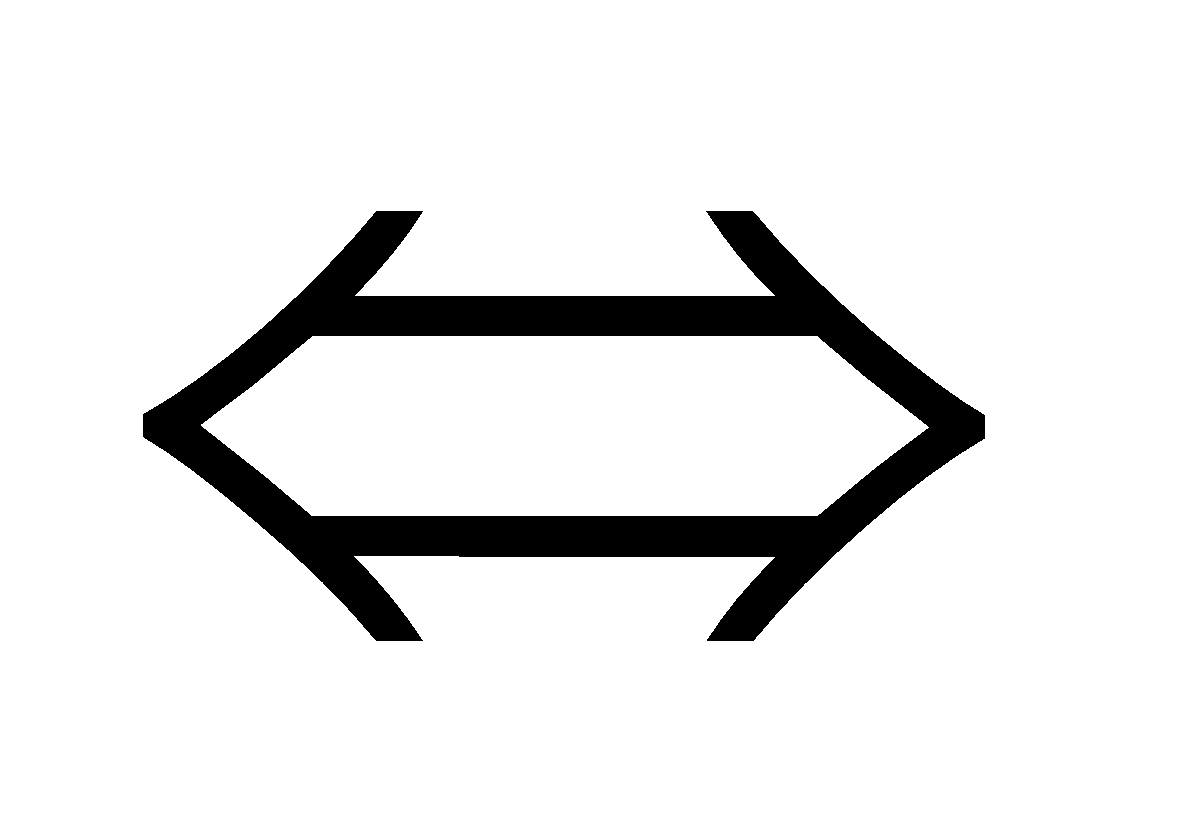
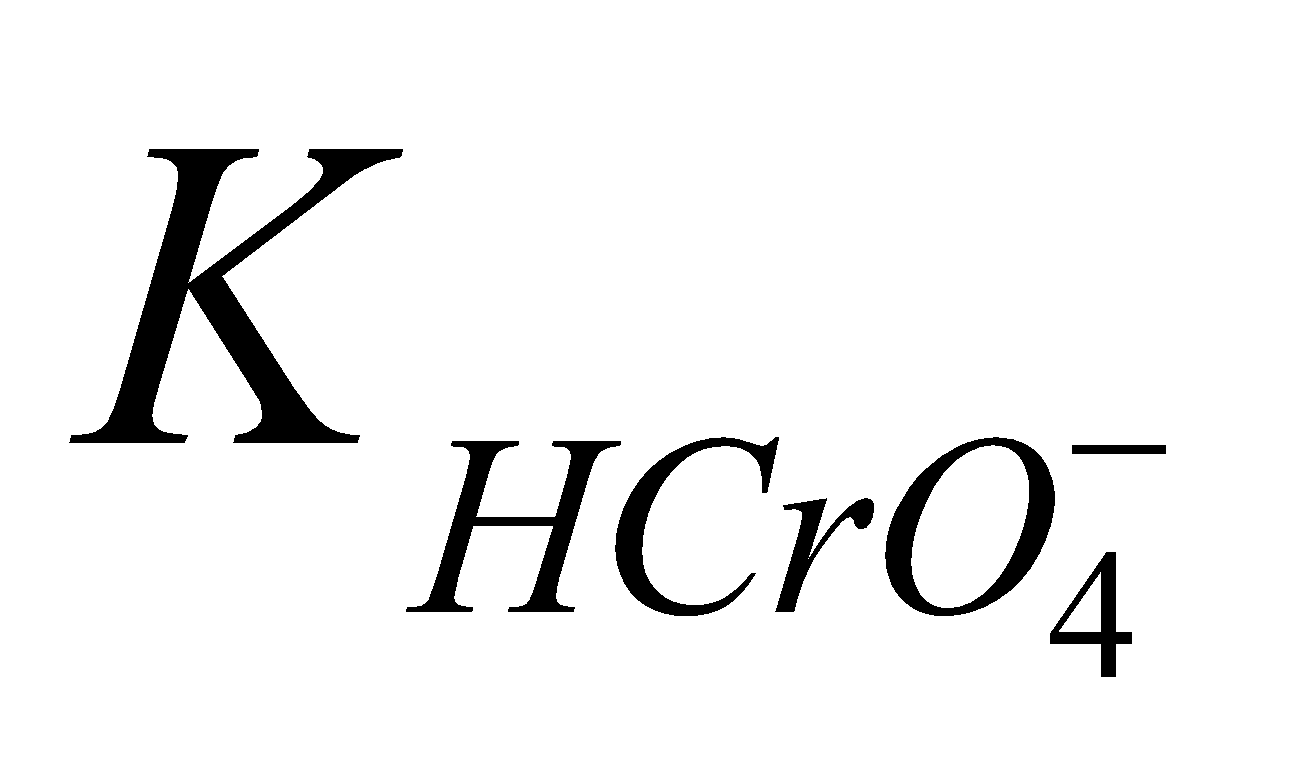
Основним реактивом у цьому випадку є титрований розчин аргентум нітрату, а визначення за цим методом носить назву аргентометрії.

Для встановлення точки еквівалентності аргентометрії застосовують як безіндикаторне титрування, так і титрування з індикаторами: калій хроматом, залізо-аміачними квасцями або адсорбційними індикаторами.

В якості вихідної речовини для стандартизації робочого розчину аргентум нітрату застосовують хімічно чистий натрій хлорид.

Визначення хлоридів за методом Мора

У цьому методі в якості індикатора застосовують розчин калій хромату. Застосування його засновано на тому, що хромат - іони реагують з аргентум - іонами з утворенням осаду цегляно – червоного кольору. В певних умовах цей осад починає виділятися лише після того, як хлорид-іони, що визначають, будуть практично зовсім осаджені у вигляді аргентум хлориду. Титрування проводять у нейтральному або слабколужному розчинах, так як при рН < 7 чутливість індикатору різко знижується за рахунок реакції:

CrO42- + H+  HCrO4-  (= 3,2·10-7)

В лужних розчинах титрувати не можна із-за утворення осаду аргентум гідроксиду.

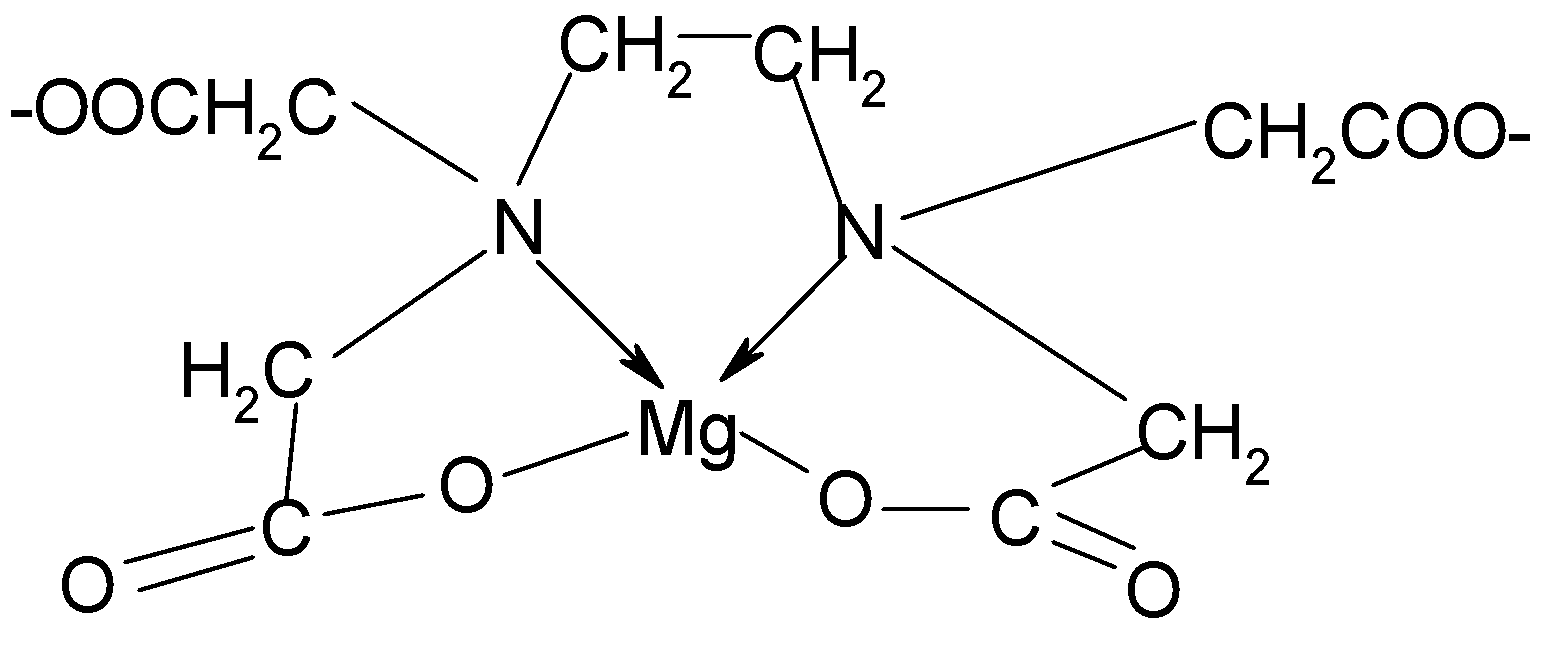
Для проведення визначення в колбу для титрування поміщають за допомогою піпетки певний об‘єм досліджуваного розчину хлориду, додають 10 крапель розчину калій хромату та повільно, при доброму перемішуванні, титрують розчином аргентум нітрату до тих пір, доки не з‘явиться перше незникаюче забарвлення кольору суспензії. Титрування проводять три рази та розраховують вміст хлоридів.

**Контрольні запитання і завдання.**

1. На чому ґрунтується метод осадження?
2. Назвіть робочі розчини методу аргентометрії. Як їх готують?
3. Які індикатори використовують у методах осадження?
4. Які речовини є вихідними в методі аргентометрії?
5. У якій послідовності утворюватимуться осади галогенідів під час аргентометричного визначення галогенід-іонів?
6. Які реакції використовуються у методі Мора?
7. У чому полягає суть методу Фольгарда?
8. Перелічте робочі розчини метода Фольгарда.
9. При визначенні хлоридів за методом Фольгарда до досліджуваного розчину додали 20,0 см3 0,0987М розчину аргентум нітрату. На титрування надлишку катіонів Аргентуму витратили 12,54 см3 0,1036М розчину амоній тіоціанату. Визначте вміст хлорид-іонів в аналізованому розчині.

Комплексонометрія (хелатометрія)

Комплексони з іонами багатьох металів утворюють розчинні у воді комплекси. Титриметричний метод аналізу, в якому в якості робочих розчинів використовують комплексони, називається комплексонометрією. Частіше в якості титрантів використовують етілендиамінтетраацетатну кислоту та її динатрієву сіль. В залежності від рН в розчині існують різні форми ЕДТА. При утворенні комплексів виникають п‘ятичленні цикли: іон металу – атоми Нітрогену-атоми Оксигену іонізованих або протонованих карбоксильних груп. Число циклів залежить від координаційного числа центрального іону та може дорівнювати трьом (комплексонати Кальцію та Магнію); чотирьом (комплексонати Ніколу), п‘яти (комплексонати Кобальту) та інші:



Різне число циклів у комплексонатах металів є причиною різної стійкості цих комплексів.

У всіх випадках (виключення складають Молібден і Вольфрам п‘ятивалентні) утворюються сполуки зі співвідношенням компонентів 1:1.

Точку еквівалентності в комплексонометрії встановлюють за допомогою метал-індикаторів – сполук, що утворюють з іонами металів комплекси, які поступаються за стійкістю комплексонатам цих металів і відрізняються за кольором від самих індикаторів:

MeInd+ + H2I2- = MeI2- + HInd + H+

забарвл.1 безкольор. безкольор. забарвл.2

Так як іони металів, за невеликим виключенням, взаємодіють з комплексоном ІІІ (трилоном Б) в молярному співвідношенні 1:1, під час розрахунку результатів аналізу зручніше використати молярну концентрацію комплексону ІІІ й еквівалентну масу визначаючого іону приймати рівною молекулярній масі.

Комплексонометричним методом можна визначити більшість відомих елементів, а регулюючи кислотність, підбираючи відповідні індикатори та маскуючі речовини, можна аналізувати складні суміші.

Встановлення концентрації трилону Б за магній сульфатом

Для встановлення концентрації приблизно приготовленого розчину трилону Б в якості вихідної речовини використовують фіксанали магній сульфату або очищений препарат магній сульфату.

Титрування проводять у лужному середовищі, створеному аміачним буферним розчином. В якості індикатора використовують металохромний індикатор еріохром чорний Т.

Зі солями лужно-земельних металів і Магнію цей індикатор утворює комплексні сполуки, забарвленні в винно-червоний колір. За міцністю комплекси іонів металів з індикатором поступаються безкольоровим трилонатам вказаних металів, тому під час титрування трилон Б витісняє іони металу з комплексу з індикатором, утворюючи трилонати. В точці еквівалентності, коли метали повністю зв‘язуються в трилонат, забарвлення розчину різко змінюється, дістаючи синій колір, властивий забарвленню лужного розчину еріохрому чорного Т.

Наважку магній сульфату 0,15-0,20 г розчиняють приблизно в 100 см3 води або відбирають піпеткою 10-20 см3 приготовленого з фіксаналу розчину магній сульфату, додають 5 см3 буферного розчину (для приготування буферного розчину змішують 100 см3 20% розчину амоній хлориду і 100 см3 20% розчину амоніаку та розбавляють дистильованою водою до 1 л). Додають “на кінчику ножа” сухий індикатор, змішаний з натрій хлоридом в співвідношенні 1:100, потім титрують робочим розчином трилону Б до зміни забарвлення в синє. Титрування проводять повільно, добре перемішуючи розчин.

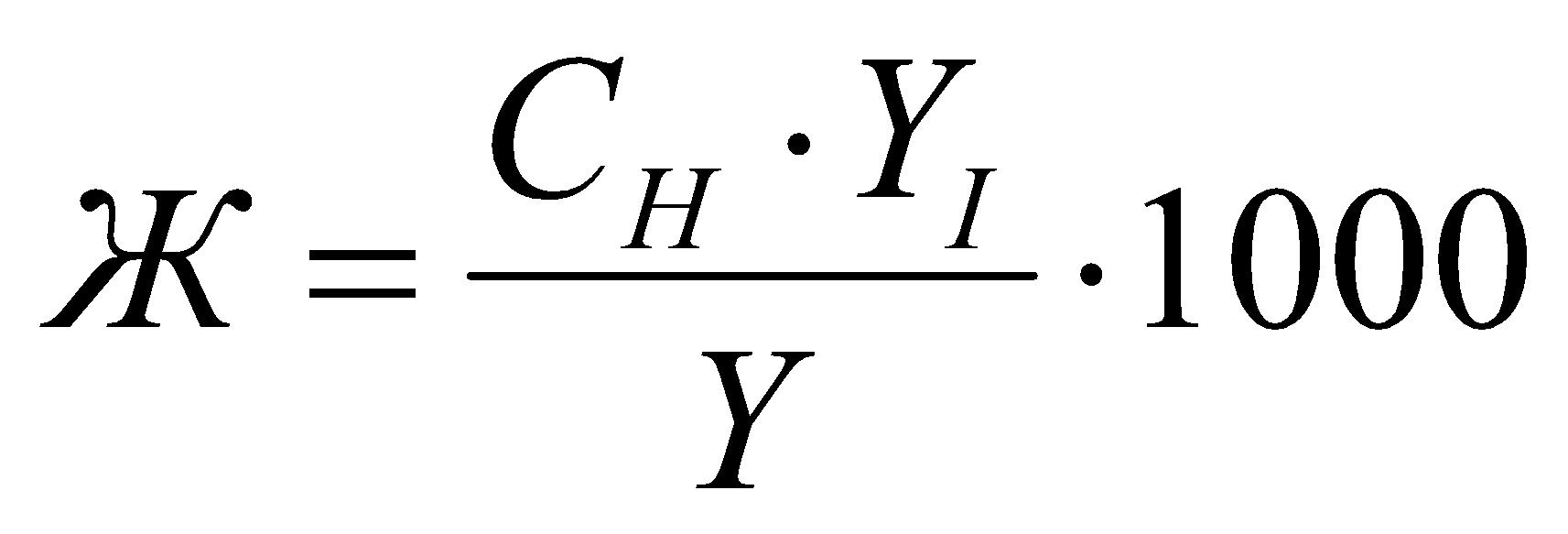
Титриметричне визначення загальної твердості води

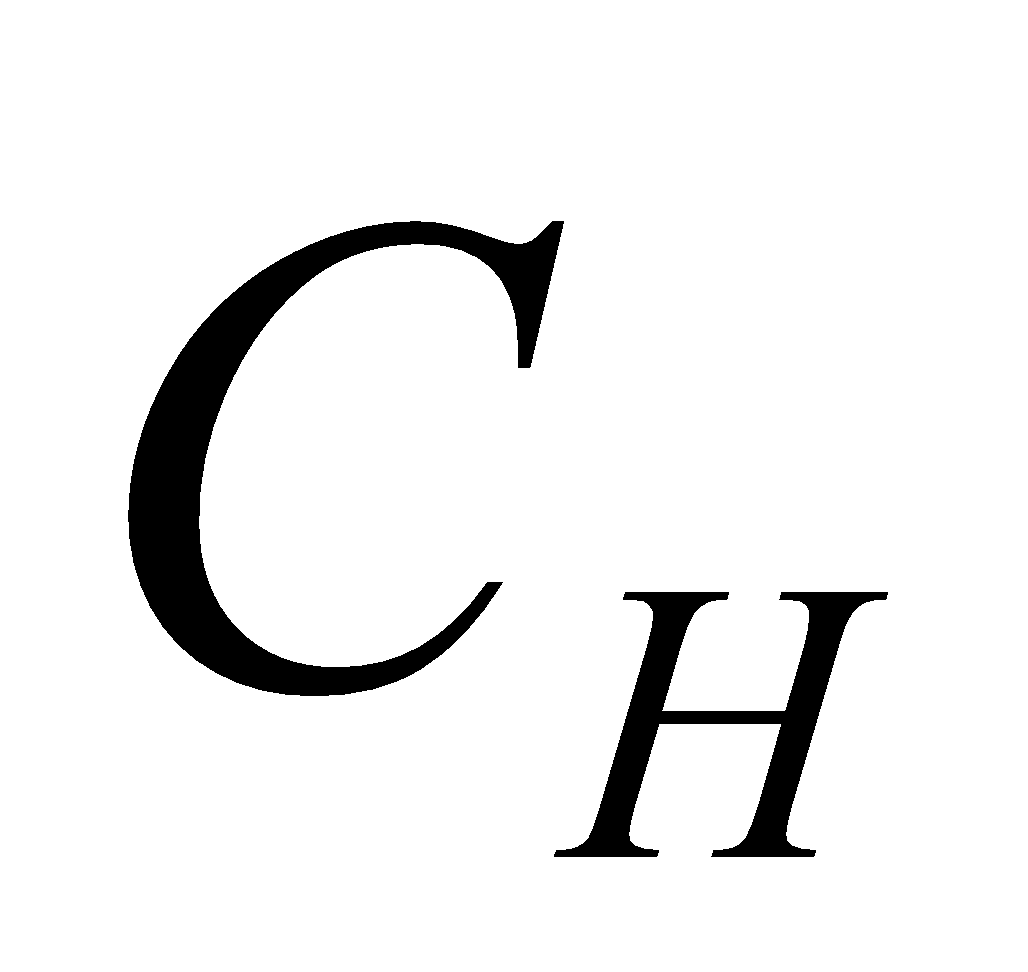
Твердість води зумовлена вмістом гідрогенкарбонатних, хлоридних та гідрогенсульфатних солей Магнію та Кальцію та виражається числом міліграм-еквівалентів цих солей у літрі води. Для визначення загальної твердості піпеткою поміщають 100 см3 досліджуваної води у конічну колбу, приливають 5 мл аміачної буферної суміші та додають по краплям розчин індикатору (хромогену чорного до появи добре видимого, але не занадто темного, винно-червоного забарвлення).

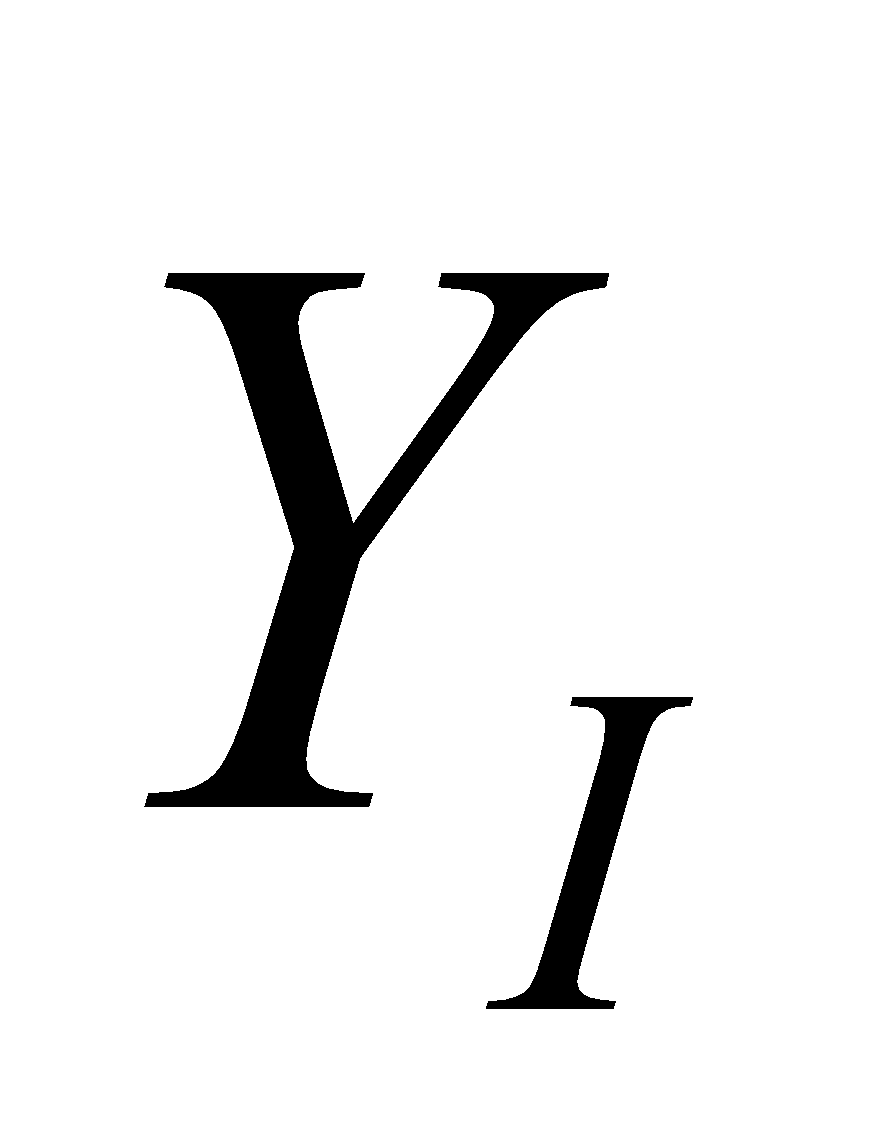
Титрують аналізовану воду розчином трилону-Б до перехіду винно-червоного забарвлення у синє.

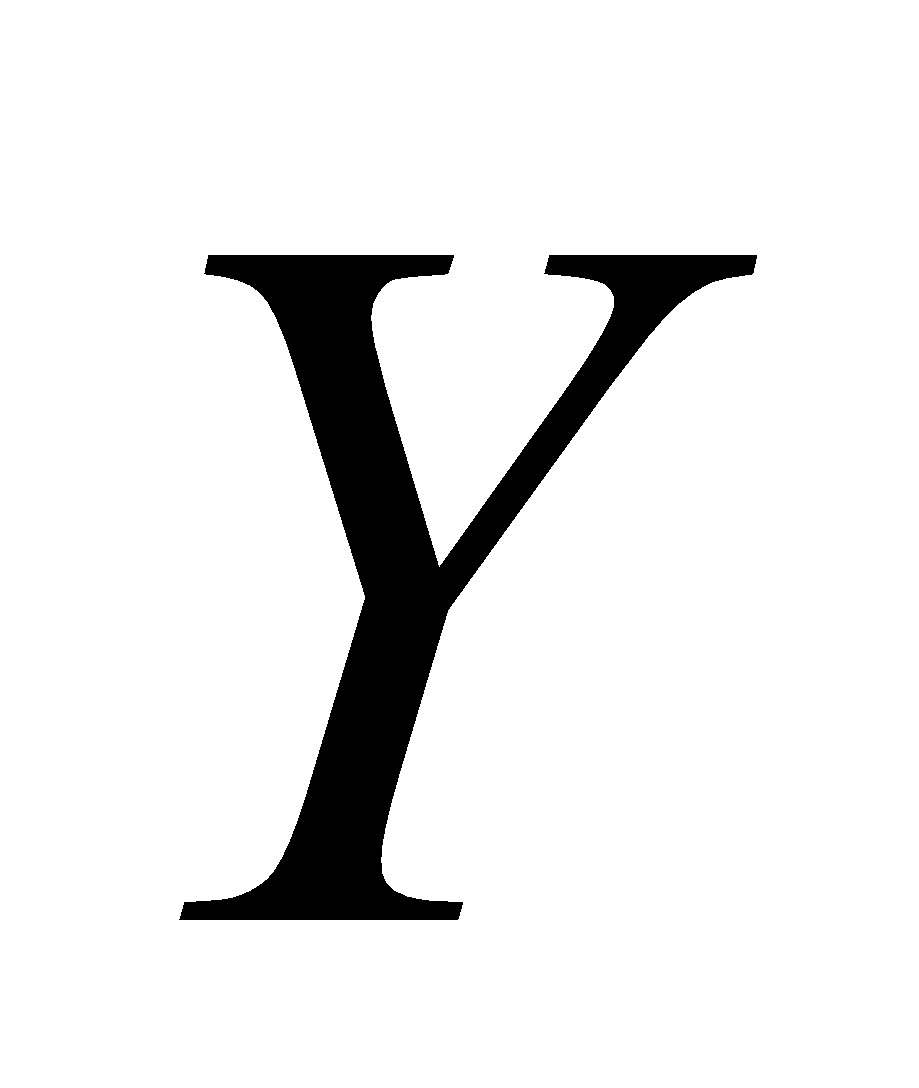
Титрування повторюють 3 рази, знаходять середнє значення об’єму комплексона, витраченого на титрування.

Загальну жорсткість води розраховують за формулою:

, де

 - нормальність розчину комплексона (ІІІ)

 - об’єм розчину комплексона, витраченого на титрування,

 - об’єм води, взятий для визначення.

Комплексонометричне визначення Феруму

Ферум (ІІ) титрують при рН=2. В якості індикатору використовують сульфосаліцилову кислоту або її натрієву сіль. За допомогою універсального індикаторного паперу перевіряють рН в аналізованому розчині та, якщо необхідно, доводять його значення до 2-3, додають приблизно 0,1 г сульфосаліцилової кислоти у твердому вигляді та титрують трилоном Б до змінення червоно-коричневого забарвлення в жовте. За кількістю трилону Б, що витратили на титрування, розраховують вміст Феруму.

Комплексонометричне визначення

Кальцію та Магнію в суміші

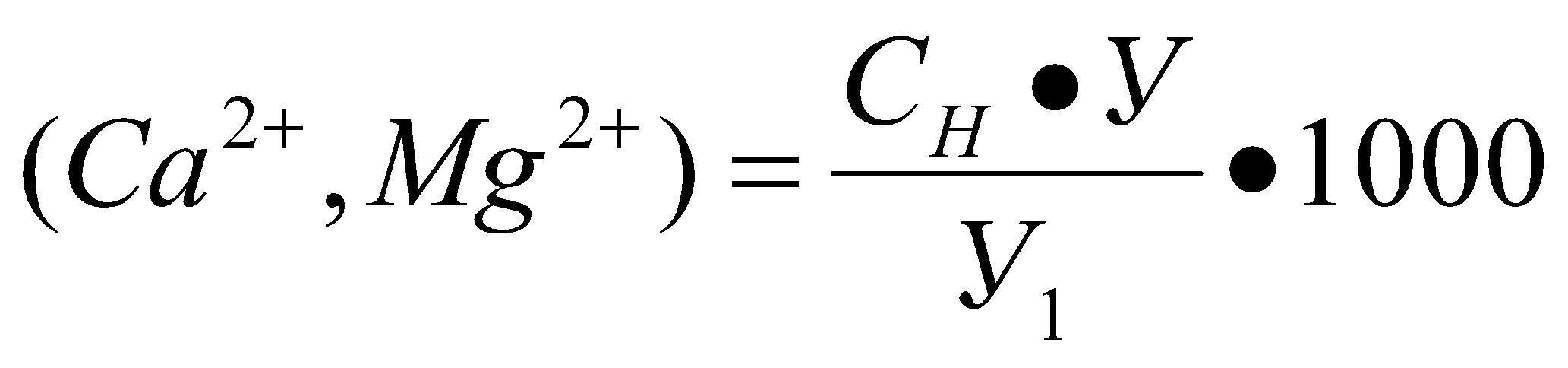
1. Визначення Кальцію.

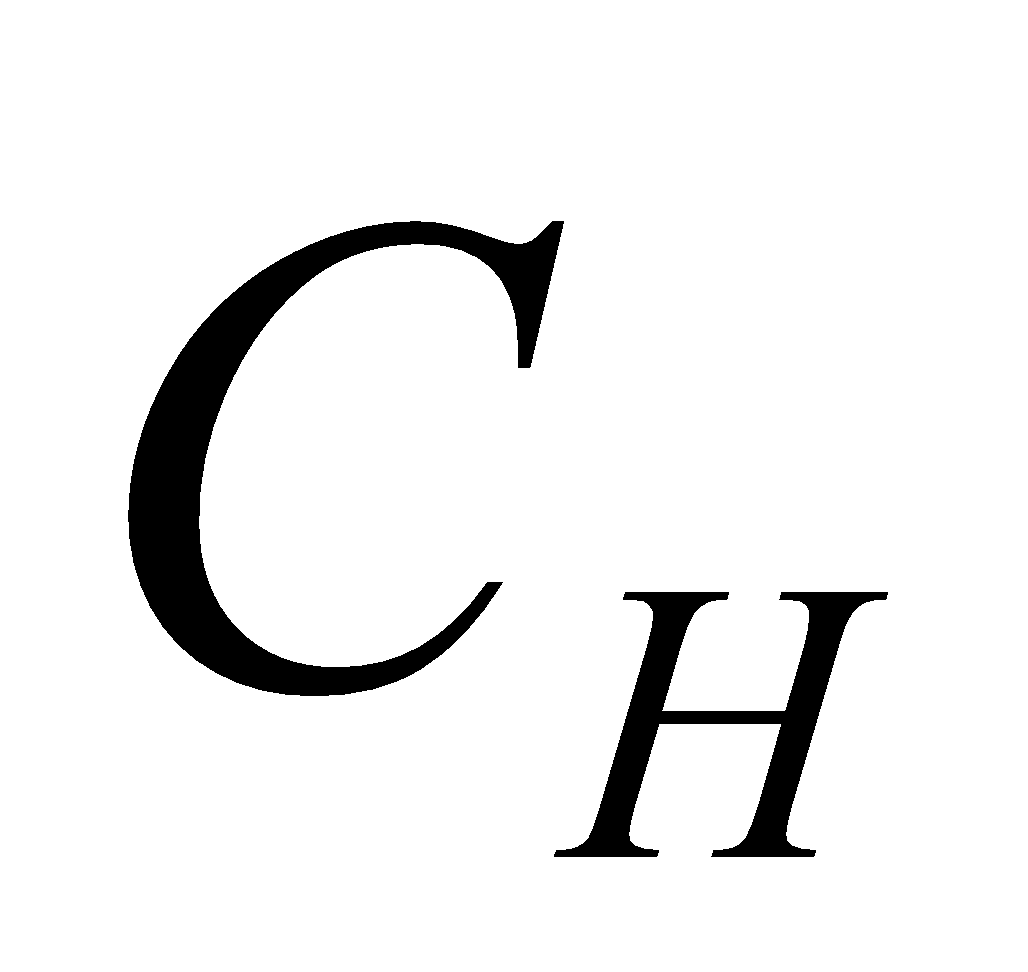
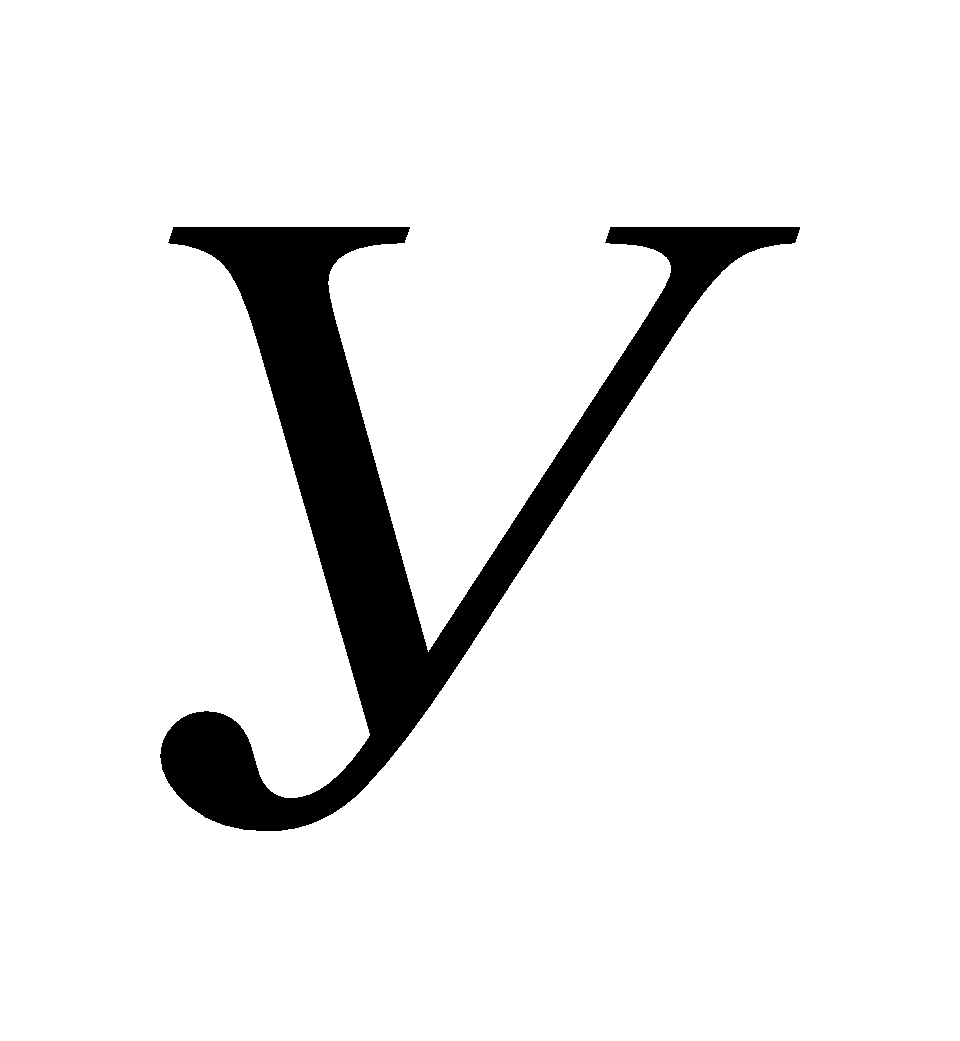
Аналізований розчин розбавляють водою приблизно до 100см3 , потім до розчину додають мурексид, приливають 10 см3 1н розчину натрій гідроксиду та відразу титрують трилоном Б до переходу червоного забарвлення у фіолетове. Титрування слід починати як можна швидше після додавання лугу, щоб запобігти випаданню осаду кальцій карбонату.

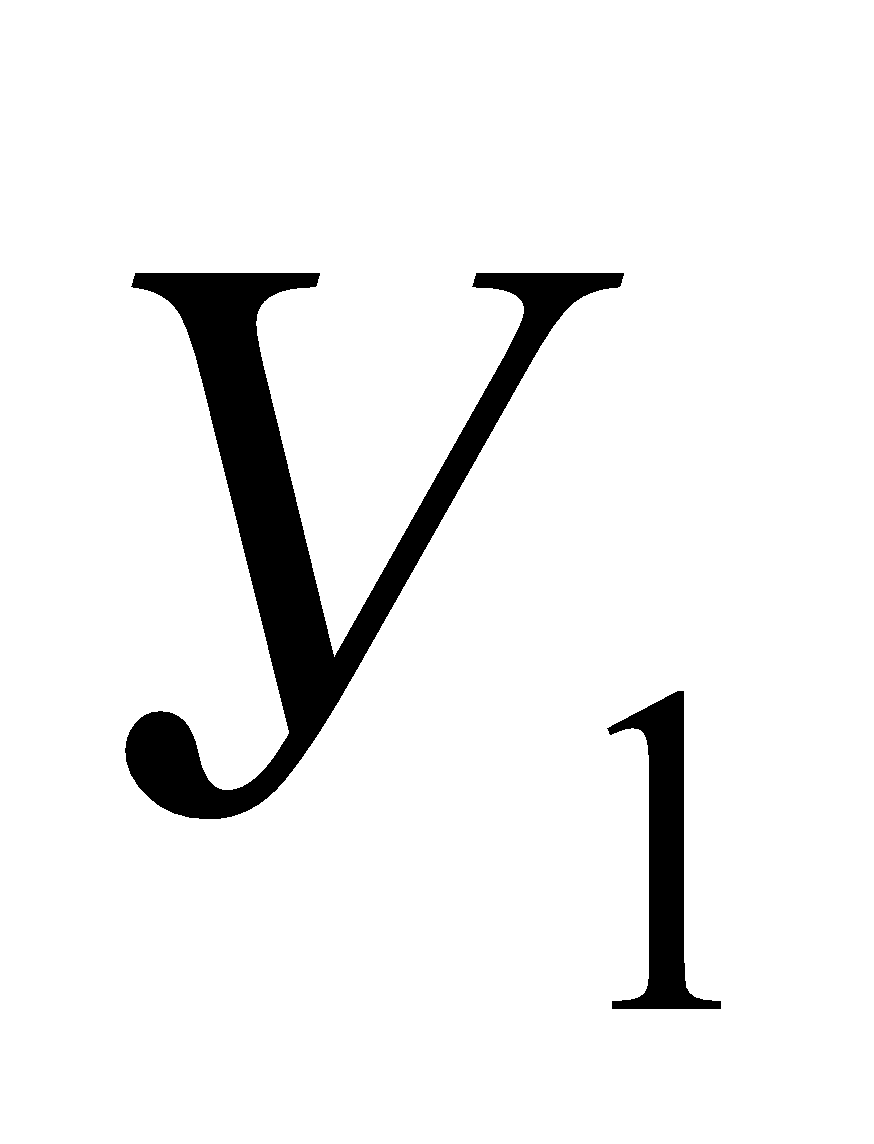
2. Визначення Кільцію та Магнію (суми).

До другої частини розчину додають 10 см3 буферного розчину (рН≈9-10), еріохрому чорного Т та титрують суму Кальцію та Магнію трилоном Б до переходу червоного забарвлення в синє. З останньою краплею титранту повинен зникнути червонуватий відтінок забарвлення індикатору.

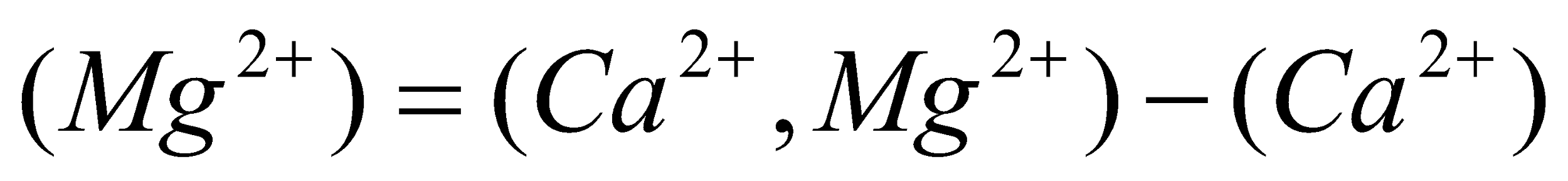
Титрування повторюють три рази та беруть середнє значення. Вміст Кальцію та Магнію в 100мл розчину знаходять за формулою:

,

де  і  - нормальна концентрація і об’єм розчину трилону Б, витрачений на титрування;

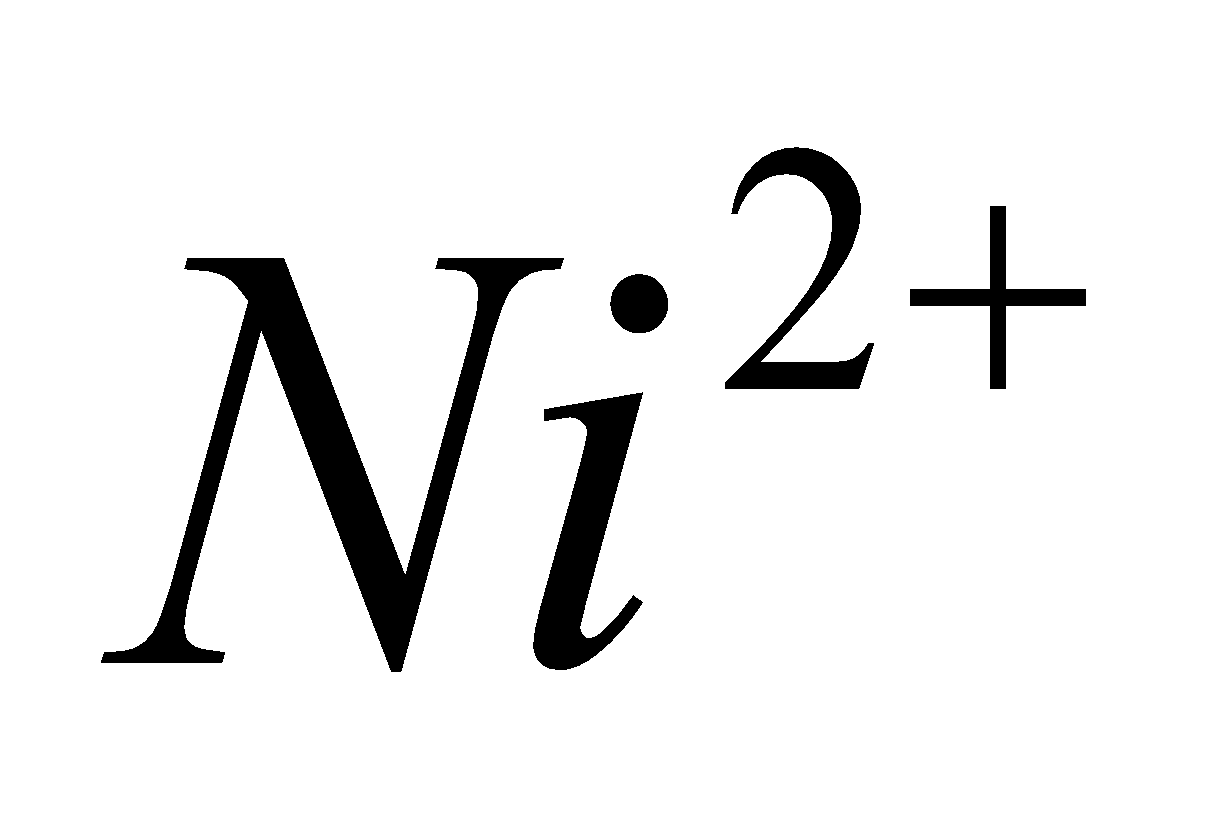
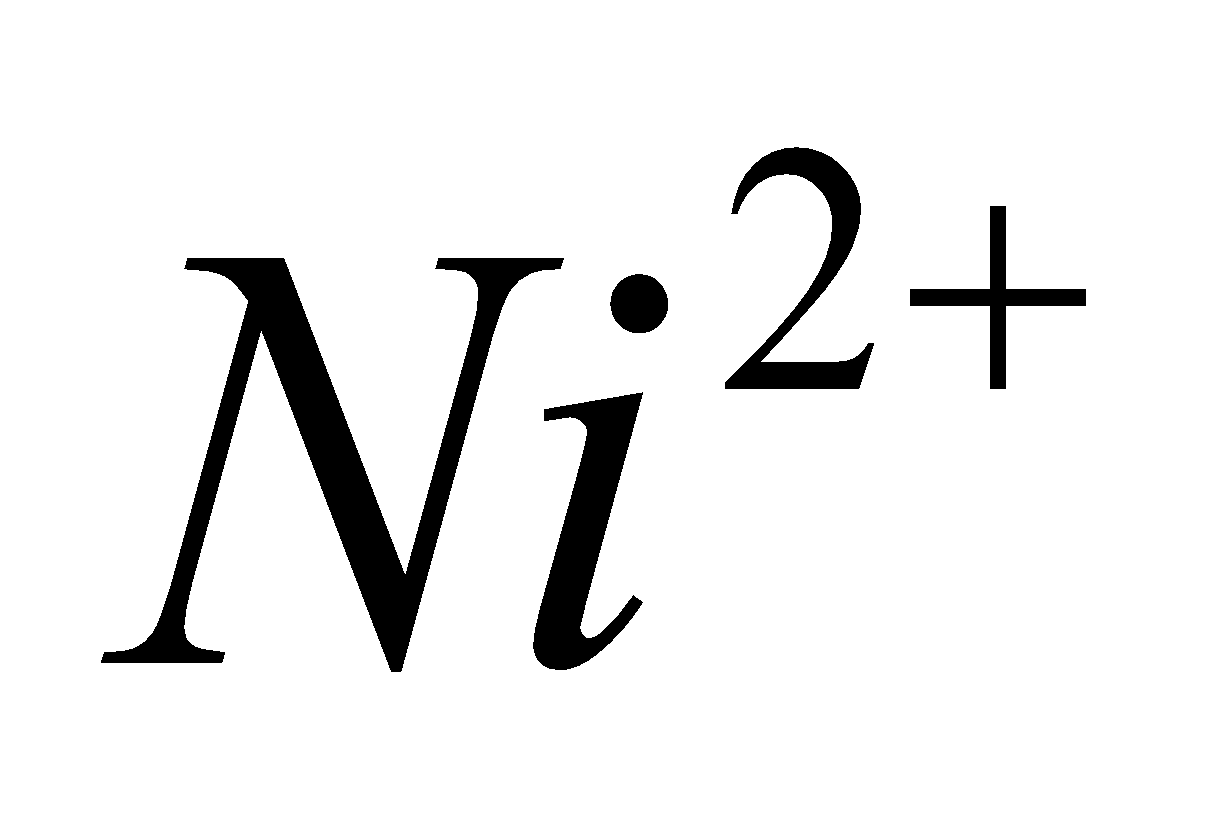
 - об’єм аналізованого розчину (мл).

Результати першого визначення використовують для розрахунку кількості Кальцію у розчині. Кількість Магнію визначають за різницею титрування суми Кальцію та Магнію в присутності еріохрому чорного Т та титрування Кальцію в присутності мурексиду:



Визначення Кальцію та Магнію комплексонометричним методом використовується під час аналізу різноманітних матеріалів, наприклад: вапняку; доломіту; магнезиту; порід з вапняку та силікату; грунтів; цементу; морської води; стічної води розробок вугілля; звичайних і спеціальних мінеральних вод; фармацевтичних препаратів; консервованих фруктових соків; молока; рослинних матеріалів.

**Контрольні запитання і завдання**

1. Яка реакція лежить в основі методу комплексонометрії? Який робочий розчин використовують у цьому методі?
2. Для визначення яких іонів можна застосувати трилон Б?
3. Які індикатори використовують у методі комплексонометрії?
4. Чому титрування в методі комплексономертії проводять у присутності буферної суміші?
5. Які методи титрування застосовують в комплексонометрії?
6. У якому середовищі проводять комплексонометричне визначення?
7. Опишіть методики комплексонометричного визначення загальної твердості води.
8. Напишіть структурну формулу комплексонату кальцію.
9. Чому дорівнює інтервал переходу забарвлення металоіндикатора?
10. Визначте загальну твердість води, якщо на титрування 50 см3 водопровідної води витрачено 5,6 см3 розчину трилону Б з концентрацією 0,05моль/дм3  .
11. Розвели 1.000мл розчину  водою та аміачним буферним розчином, додали 15.00 мл 0,01М розчину ЕДТА, надлишок якого відтитрували 0,0250М стандартним розчином МgCl2 . На титрування витрачено 4,37 мл останнього. Розрахуйте вихідну концентрацію солі 

**Фізико-хімічні методи аналізу**

У сучасному часі широко застосовуються різні методи кількісного аналізу, які звичайно поділяються на наступні групи:

1. спектральні, оптичні

2. електрохімічні

3. хроматографічні

4. радіометричні

5. мас-спектральні

Спектральні (оптичні) методи аналізу

Ці методи засновані на вимірюванні оптичних показників аналізованих речовин, на вивченні взаємодії електромагнітного випромінювання з атомами або молекулами речовини, що супроводжується випромінюванням, поглинанням або відображенням променевої енергії.

Одним з найбільш простих методів оптичного аналізу є колориметрія. Метод заснований на вимірі поглинання світла забарвленими розчинами у видимій частині спектру.

Кількісне визначення методом фотоколориметрії

*Варіант 1.* Фотоколориметричне визначення Феруму(ІІІ).

Прилади та реактиви: фотоелектроколориметр, мірні колби (1000 та 50мл), піпетки, залізоамонійні квасці.

Розчини: амоній або калій роданіду (10%), аналізований розчин Феруму (ІІІ), сульфатної кислоти (конц.), нітратної кислоти (конц.).

1. Приготування стандартного розчину.
   1. Наважку 0,864г (х.ч.) залізоамонійних квасців поміщають у мірну колбу на 1л, підкислюють 5мл сульфатної кислоти (ρ=1,84г/см3) та доводять об’єм розчину водою до риски. Цей розчин містить 0.1 мг Феруму в 1мл.
2. Побудова калібрувальної кривої.
   1. У мірну колбу на 50мл послідовно вливають (використовуючи піпетку) 0.5;1.0;2.0;3.0;4.0;5.0 мл стандартного розчину солі Феруму, додають у кожну пробірку по 1мл розведеної (1:1) нітратної кислоти та по 5 мл 10% розчину амоній роданіду (або калій роданіду).
   2. У всіх колбах об’єм розчинів доводять до риски, добре перемішують та вимірюють оптичну щільність за допомогою фотоколориметра, користуючись синім світлофільтром при довжині хвилі 400-450нм, у кюветах з товщиною шару 1 або 0.5 см. Розчин для побудови калібрувального графіка готують безпосередньо перед колориметруванням, так як забарвлення розчинів нестійке.
   3. Оптичну щільність кожного розчину вимірюють 3 рази та розраховують середнє значення.
   4. За ними будують графічну залежність оптичної щільності (вісь ординат) від концентрації іонів Феруму.
3. Визначення іонів Феруму (ІІІ).
   1. Аналізований розчин, що містить 0.05-0.5мг Феруму, поміщають у мірну колбу на 50мл, підкислюють 1мл розведеної (1:1) нітратною кислотою, додають 5мл 10% розчину амоній роданіду, доводять об’єм розчину водою до риски та перемішують.
   2. Вимірюють оптичну щільність досліджуваного розчину 3 рази та розраховують середнє значення.
   3. За допомогою графіка визначають вміст Феруму в досліджуваному розчині.

*Варіант 2.* Визначення Купруму (ІІ) в розчині.

Прилади та реактиви: фотоелектроколориметр, мірні колби (1000 та 50мл), піпетки, купрум (ІІ) сульфат.

Розчини: сульфатної кислоти (конц.), амоній гідроксиду (розвед. 1:3)

1. Приготування стандартного розчину.

3.927г хімічно чистого купрум сульфату CuSO4 ·5H2O переносять у мірну колбу на 1000мл, розчиняють, приливають 5мл конц. сульфатної кислоти (ρ=1,84г/см3) та доводять водою до риски. В 1мл цього розчину міститься 1мг іону Сu2+.

1. Побудова калібрувального графіка.
   1. У шість мірних колб ємністю 50мл вносять відповідно 25,20,15,10,5 та 3 мл стандартного розчину солі Купруму. В кожну з колб додають по 10 мл розведеного (1:3) розчину NH4OH та доводять об’єм водою до риски.
   2. Вимірюють оптичну щільність одержаних розчинів. Вимір починають з розчину, що має найбільшу концентрацію Купруму.
   3. За отриманими даними будують калібрувальний графік.
2. Хід визначення Купруму(ІІ).
   1. У мірну колбу на 50мл поміщають досліджуваний розчин, що містить від 0.01 до 0.5 мг Cu2+.
   2. Додають у колбу 1 краплю сульфатної кислоти, нейтралізують розведеним розчином (1:3) NH4OH, додаючи його по краплям до появи каламуті. Додають ще 10 мл NH4OH та доводять об’єм до риски водою.
   3. Розчин ретельно перемішують і вимірюють оптичну щільність.
   4. За калібрувальним графіком знаходять концентрацію іонів Cu2+.

**Контрольні запитання та завдання**

1. Що відбувається з речовиною під час поглинання електромагнітного світлового випромінювання?

2. У чому полягає сутність закону Бугера-Ламберта-Бера?

3. Які методи відносяться до оптичних методів аналізу? В чому їх різниця?

4. Які пристрої використовують у фотоколориметрі та спектрофотометрії?

5. Який принциповий пристрій фотоколориметру?

6. Для чого будують калібрувальний графік під час фотоколориметричних визначень?

7. Які характеристики слід враховувати для повного переведення йона, який визначають, у забарвлену сполуку?

8. Як залежить чутливість колориметричного визначення від молярного коефіцієнта поглинання?

9. Що таке оптична щільність розчину, і який її фізичний зміст?

10. У чому полягає вибір світлофільтрів?

Атомно-абсорбційний метод аналізу

Метод заснований на випаровуванні азотнокислого розчину мінеральної частини, одержаної після мінералізації проби харчового продукту за ГОСТом 26929-86, в графітових електротермічних атомізаторах. Метали, що знаходяться в розчині мінеральної частини, під дією високої температури печі, яка нагрівається електричним струмом, переходять в атомний стан. Величина абсорбції світла при довжині хвилі, що відповідає резонансній лінії, пропорційна значенню концентрації метала в пробі.

Реактиви та обладнання.

Реактиви: державні стандартні зразки складу розчинів іонів металів; кислота нітратна (НNОз) х.ч. за ГОСТ 4461, концентрована та її розчини 10 % та 30 % в бідистильованій воді.

Обладнання: спектрофотометр атомно-абсорбційний з джерелами селективного випромінювання; колби мірні на 25, 100 та 1000 мл за ГОСТом 1770; піпетки мірні та автоматичні піпетки ємністю 0,01 − 0,05 мл.

Для проведення аналізу використовують реактиви кваліфікації "чистий для аналізу" (ч.д.а.) або "хімічно чистий" (х.ч.) та двічі дистильовану воду, одержану в скляному дистиляторі. Посуд та апаратуру промивають нітратною кислотою, розбавленою 1:1, потім ополіскують водопровідною водою та 2-3 рази промивають дистильованою водою. Робочі розчини зберігають у закритому скляному посуді.

Новий або сильно забруднений лабораторний посуд після звичайного миття в розчині будь-якого миючого засобу промивають проточною водою та ополіскують дистильованою водою. Безпосередньо перед використанням посуд промивають нітратною кислотою, після цього 3 − 4 рази ополіскують дистильованою водою.

**Хід аналізу**

Мінералізація проби.

Розкладання проб для визначення вмісту токсичних елементів звичайно проводиться з використанням сухої або мокрої мінералізації.

Суху мінералізацію проводять прожаренням проби на повітрі. Вологий матеріал перед озоленням висушують, леткі розчинники видаляють випаровуванням при слабкому нагріванні або на водяній лазні.

Щоб окислення органічної речовини відбувалося спокійно, без розбризкування, тигель або чашку з пробою ставлять у холодну муфельну піч і поволі нагрівають до потрібної температури (звичайно зі швидкістю не більше 100°С за годину). При визначенні Плюмбуму, Кадмію, Цинку, Купруму робоча температура озолення не повинна перевищувати 450 0С, щоб уникнути втрат визначуваного елементу. Іноді додають речовини, що сприяють більш ефективному і швидкому окисленню і запобігають випаровуванню деяких компонентів золи.

Мокра мінералізація заснована на повному руйнуванні органічних речовин при нагріванні наважки проби з окисниками. Для цих цілей використовують концентровані сульфатну і нітратну кислоти з додаванням хлоридної кислоти або гідроген пероксида. Іноді наважки нагрівають лише з гідроген пероксидом. Розкладання проводять у скляному або кварцовому посуді, для нагрівання застосовують електричні плитки або піщані лазні. Суміш кислот додають невеликими порціями.

Побудова калібрувального графіка та аналіз.

Для побудови калібрувального графіка готують не менш як 5 розчинів порівнянь з різними концентраціями, котрі потім аналізують на спектрофотометрі. Графік будують, відкладаючи по осі абсцис концентрацію металу в розчинах порівняння в міліграмах на літр, по осі ординат-відповідні їм значення абсорбції. Для цього спочатку готують основні розчини шляхом розчинення 1 см3 державного стандартного зразка розчину іону в 10% розчині нітратної кислоти у мірній колбі ємністю 1000 см3. Робочі розчини (розчини порівняння) одержують розведенням 10 % розчином нітратної кислоти основних розчинів в мірних колбах до необхідних концентрацій. Для кожного з металів, що визначають, слід приготувати декілька розчинів різних концентрацій (мінімум п'ять) для побудови калібрувальних графіків.

Допускається приготування основних розчинів (Купруму, Цинку, Плюмбуму, Кадмію та Стануму) як із металу, так і з стабільної солі цього металу, наприклад:

1) основний розчин Цинку, що має 1 мг Цинку в 1 см3 розчину, готують таким чином: 1,000 г металічного цинку розчиняють в 50 см3 30% розчину нітратної кислоти в мірній колбі ємністю 1000 см3 і доводять об'єм водою до мітки.

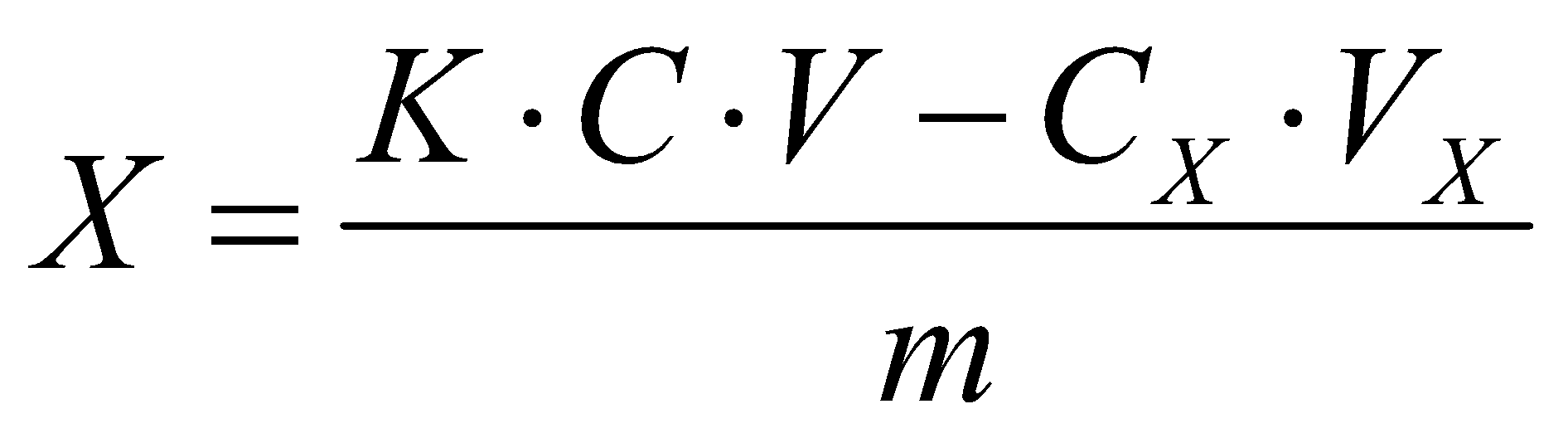
2) основний розчин Плюмбуму, що має 1 мг Плюмбуму в 1 см3 розчину, готують таким чином: 1,599 г плюмбум нітрату розчиняють в воді в мірній колбі ємністю 1000 см5, добавляють 10 см3 концентрованої нітратної кислоти доводять об'єм водою до мітки.

Лампи, довжину хвилі, ширину щілини монохроматору, програмування режимів роботи та інші параметри встановлюють відповідно з інструкцією до приладу.

Для визначення вмісту металу розчин проби в 10 % нітратної кислоті вводиться в прилад після побудови калібрувального графіка. Якщо розчин мінералізату буде більш концентрований, ніж розчин порівняння з найбільшою концентрацією, його розбавляють 10% розчином нітратної кислоти так, щоб сигнал поглинання розбавленого розчину виявився в лінійній області калібрувального графіка.

**Розрахунки**

Вміст металів (X) у міліграмах на кілограм проби розраховують за формулою:



де: К - коефіцієнт розведення (К − V загальний / V аліквотний);

С - концентрація металу в розведеному розчині мінералізату, мг/кг ;

V - початковий об'єм розчину мінералізату, см3;

Сх. - концентрація металу в розчині контрольної проби, мг/кг;

Vх - об'єм розчину контрольної проби, см3;

m - маса аналізованої проби, г.

**Контрольні запитання і завдання**

1. На чому базується атомно-абсорбційний метод аналізу?
2. Які прилади використовуються в цьому методі?
3. Для чого проводять мінералізацію проби? Які види мінералізації ви знаєте?
4. Як будують калібрувальний графік?
5. Опишіть методику приготування розчинів.
6. Наведіть формулу для розрахунку вмісту металу в аналізованій пробі.

Електрохімічні методи аналізу

Електрохімічні методи засновані на електрохімічних властивостях систем, що аналізують. До цієї групи методів відносяться електрогравіметрія, потенціометрія, кондуктометрія, полярографія.

Електрогравіметричний метод заснований на виділенні речовини на електродах з розчинів електролітів під час проходження постійного електричного струму.

Потенціометрія заснована на вимірюванні потенціалу електорода, що занурюють у розчин; величина потенціалу залежить від концентрації йонів у розчині.

Кондуктометрія заснована на вимірі електропровідності розчинів, що змінюється в результаті реакції.

Під час полярографічного аналізу розчин піддають електролізу, записують криву, що показує зміну сили струму з підвищенням напруги, за її характером судять про наявність тих чи інших катіонів у розчині та про їх кількісний вміст.

Визначення вмісту кислот або основ методом потенціометричного титрування

Прилади та реактиви: рН-метр або іонометр, магнітні мішалки, бюретки, піпетки, стакани (100мл).

Розчини: хлоридної кислоти або натрій гідроксиду (0,2-0,5%) (аналізований розчин), титрований розчин натрій гідроксиду або хлоридної кислоти (титрант).

1. 10 мл аналізованого розчину переносять піпеткою у стакан на 100мл, занурюють туди електроди та доливають у стакан води так, щоб мембрана електроду занурювалася у розчин.
2. Титрують стандартним розчином. Суміш перемішують після додавання кожної порції титранту та вимірюють рН. На початку титрування додають 0,5 мл титранту, а поблизу точки еквівалентності – по 0.05 мл.
3. Результати титрування записують у таблицю:

| V титранту (мл) | ∆V | pH | ∆ pH |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |

1. За даними титрування будують криву титрування – графік залежності рН від об’єму титранту та графік диференціальної залежності ∆pH/∆V від V. Знайшовши точку еквівалентності, визначають еквівалентний об’єм титранту.
2. Знаходять нормальність аналізованого розчину та визначають вміст кислоти або лугу (г).

**Контрольні запитання та завдання**

1. На чому базується метод потенціометрії?
2. Який електрод називають стандартним (нормальним) водневим електродом, який його пристрій?
3. Які електроди називають електродами порівняння й індикаторними електродами?
4. Запишіть рівняння Нернста. Які параметри входять у це рівняння?
5. Для яких визначень використовують метод прямої потенціометрії? Який електрод застосовують у цьому методі в якості індикаторного електроду?
6. Для яких визначень застосовують метод потенціометричного титрування?
7. Які електроди використовують у методі потенціометричного титрування як електроди порівняння і чому?
8. Поясніть будову скляного електрода.
9. Як знаходять точку еквівалентності в методі потенціометричного титрування?
10. Які є види кривих потенціометричного титрування?

Хроматографічний аналіз

Метод застосований на тому, що навіть близькі за складом або будовою речовини неоднаково поглинаються сорбентами. Тому під час фільтрування аналізованої суміші речовин через хроматографічну колонку, наповнену сорбентом, відбувається вибіркова адсорбція: речовини, які сильно сорбуються, поглинаються у верхній частині колонки, а які сорбуються слабкіше, просуваються далі.

Коли компоненти суміші забарвлені, одержана хроматограма дозволяє безпосередньо судити про якісний та кількісний склад речовин, присутніх у суміші.

Масу кожного компоненту, виділеного з суміші хроматографічним методом, визначають звичайними хімічними або фізико-хімічними методами.

Кількісне визначення вмісту Купруму (ІІ) в розчині

методом іонообмінної хроматографії

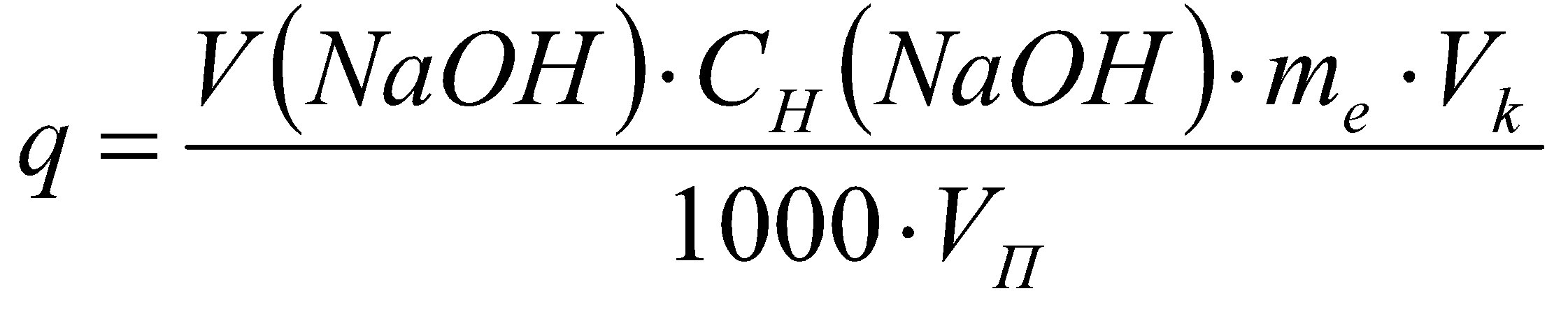
Прилади та реактиви: катіоніт КІ-2, хроматографічна колонка, лакмусовий папір, піпетки, конічні колби, бюретки.

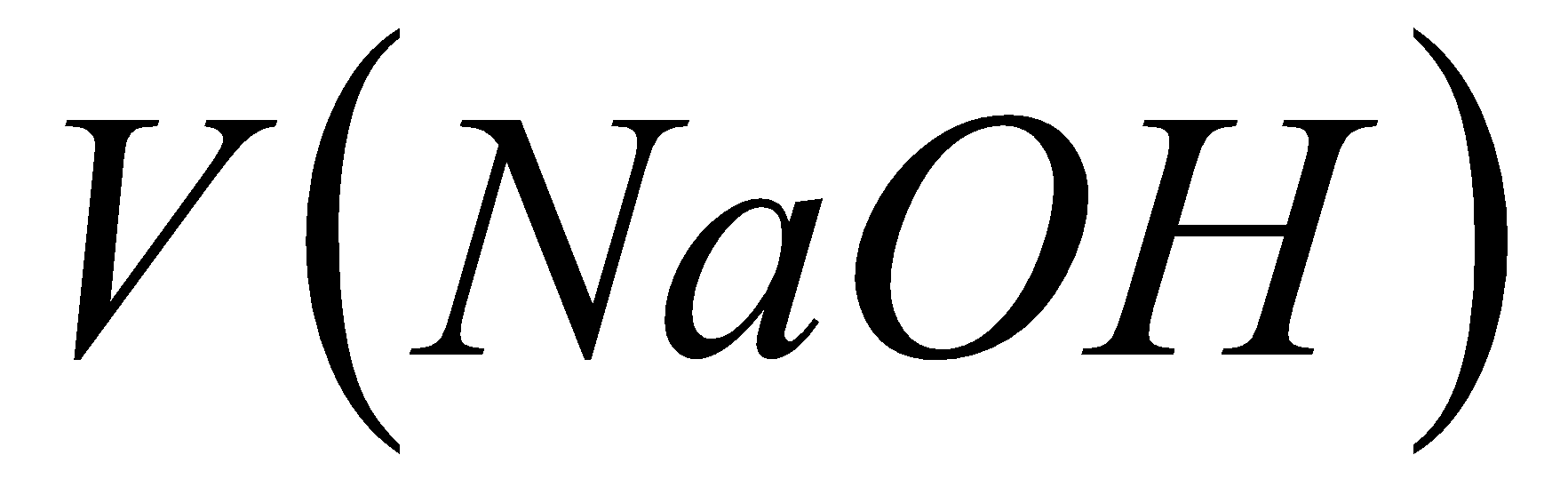
Розчини: НСІ(2н), NaOH(0,1н), фенолфталеїн.

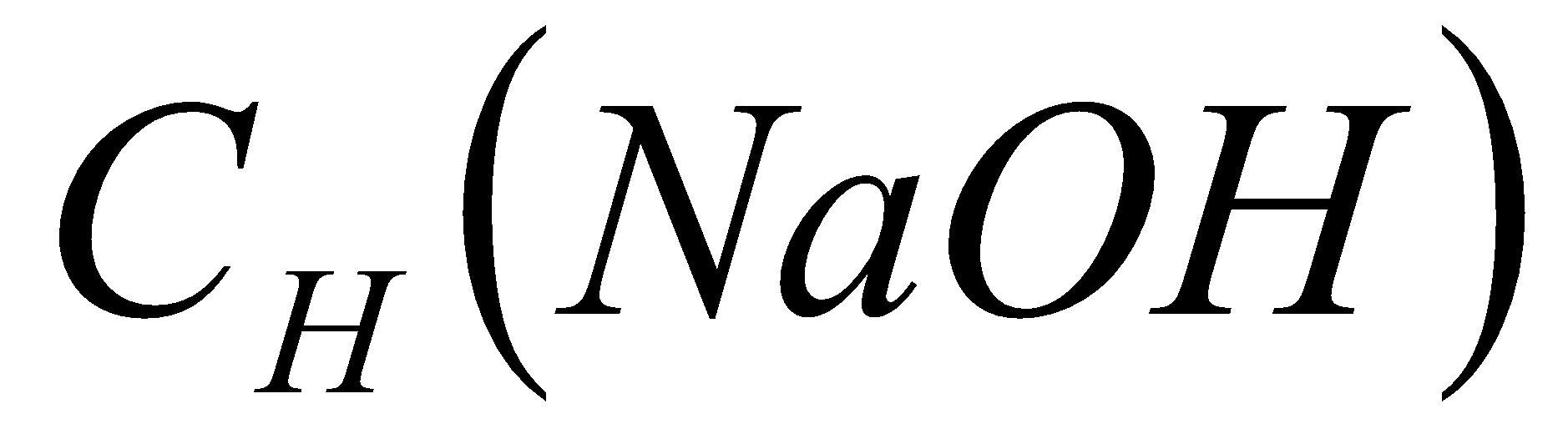
1. Підготування катіоніту до роботи.
   1. 15 г катіоніту КІ-2, що помістили у скляну колонку, переводять у Н-форму, пропускаючи крізь нього 100мл 2н розчину хлоридної кислоти зі швидкістю 2 краплі в секунду. Кислоту вливають у колонку окремими порціями по 10-15мл.
   2. Потім катіоніт ретельно відмивають від кислоти дистильованою водою до нейтральної реакції фільтрату за синім лакмусовим папером.
2. Хід визначення
   1. Отриманий у лаборанта аналізований розчин у мірній колбі на 100мл розбавляють до риски водою.
   2. Відбирають піпеткою 15мл приготовленого розчину, поміщають у колонку та пропускають розчин через катіоніт. Швидкість пропускання розчину через катіоніт – 2 краплі в секунду. Фільтрат збирають у конічну колбу.
   3. Потім крізь катіоніт пропускають дистильовану воду, вливаючи нову порцію води тоді, доки рідина в колонці досягне поверхні катіоніту. Воду пропускають крізь катіоніт до тих пір, доки крапля фільтрату не перестане змінювати колір синього лакмусового паперу. Всі промивні води ретельно збирають у ту ж конічну колбу, що і фільтрат.
   4. Вміст колби відтитровують 0,1н розчином лугу в присутності індикатора фенолфталеїну до блідо-рожевого забарвлення розчину. Визначення проводять 3 рази.
3. Регенерація катіоніту

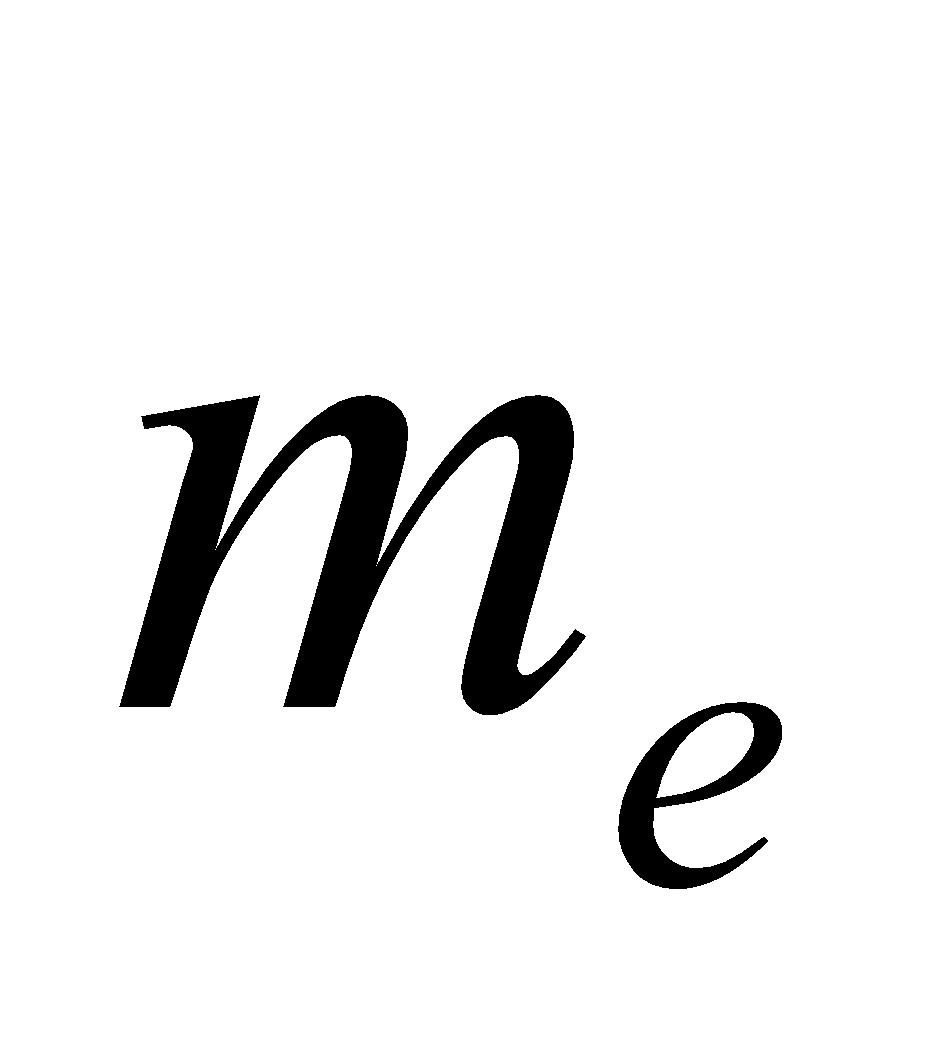
Регенерують катіоніт, тобто знову переводять у Н-форму. Для цього крізь колонку з катіонітом пропускають 2н розчин хлоридної кислоти для вилучення катіонів Купруму, а потім відмивають катіоніт від кислоти дистильованою водою. До наступного визначення катіоніт зберігають у колонці, заповненою водою.

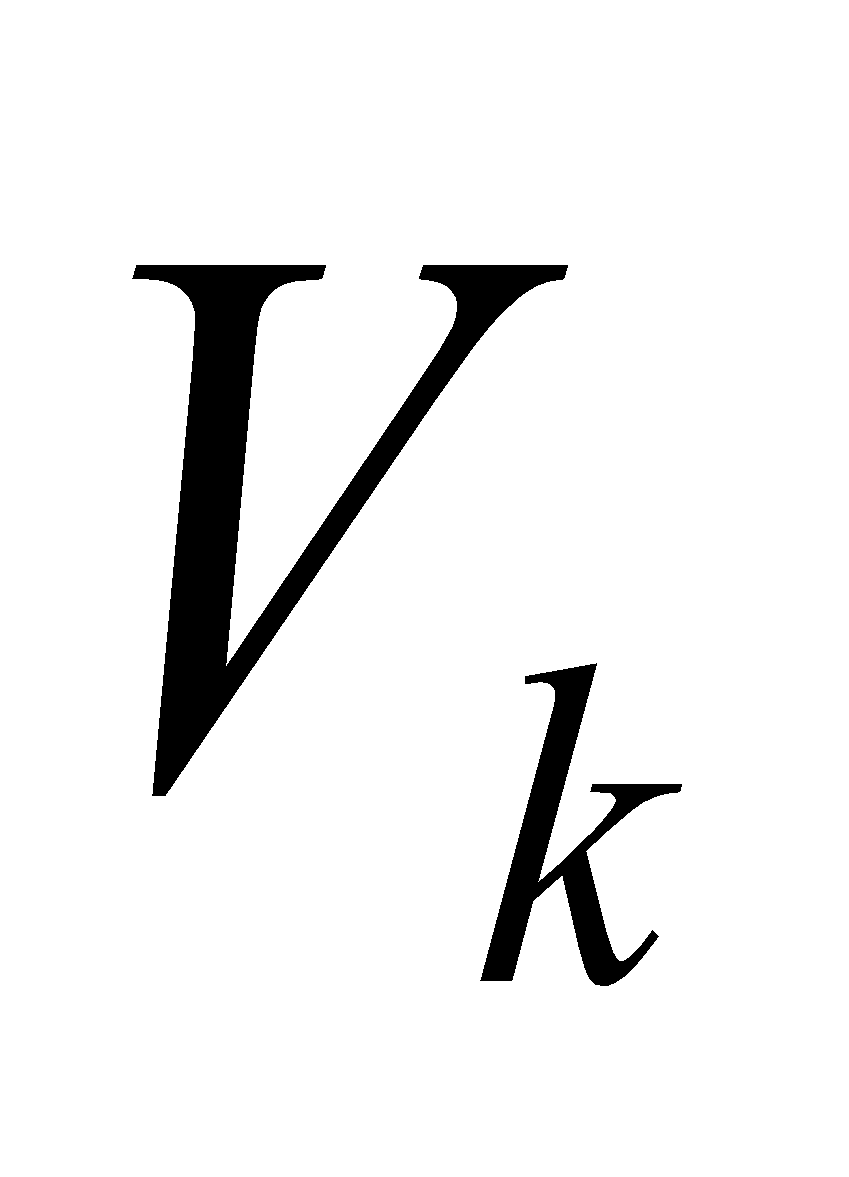
1. Розраховують масу Купруму (q) в аналізованому розчині за формулою:

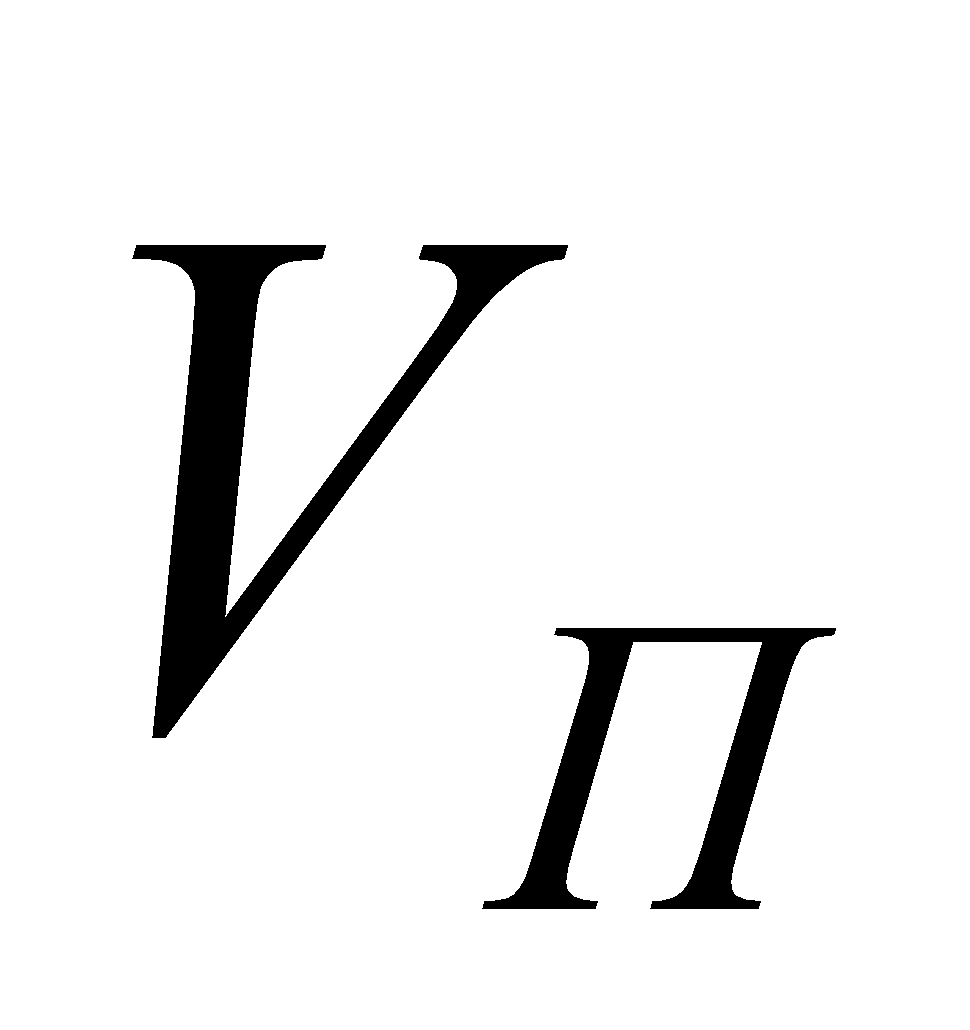


де - об’єм робочого розчину, витрачений на титрування;

 - нормальна концентрація титранту;

- еквівалентна маса аналізованого компоненту;

- об’єм мірної колби, мл;

- об’єм розчину аналізованої речовини.

**Контрольні запитання та завдання**

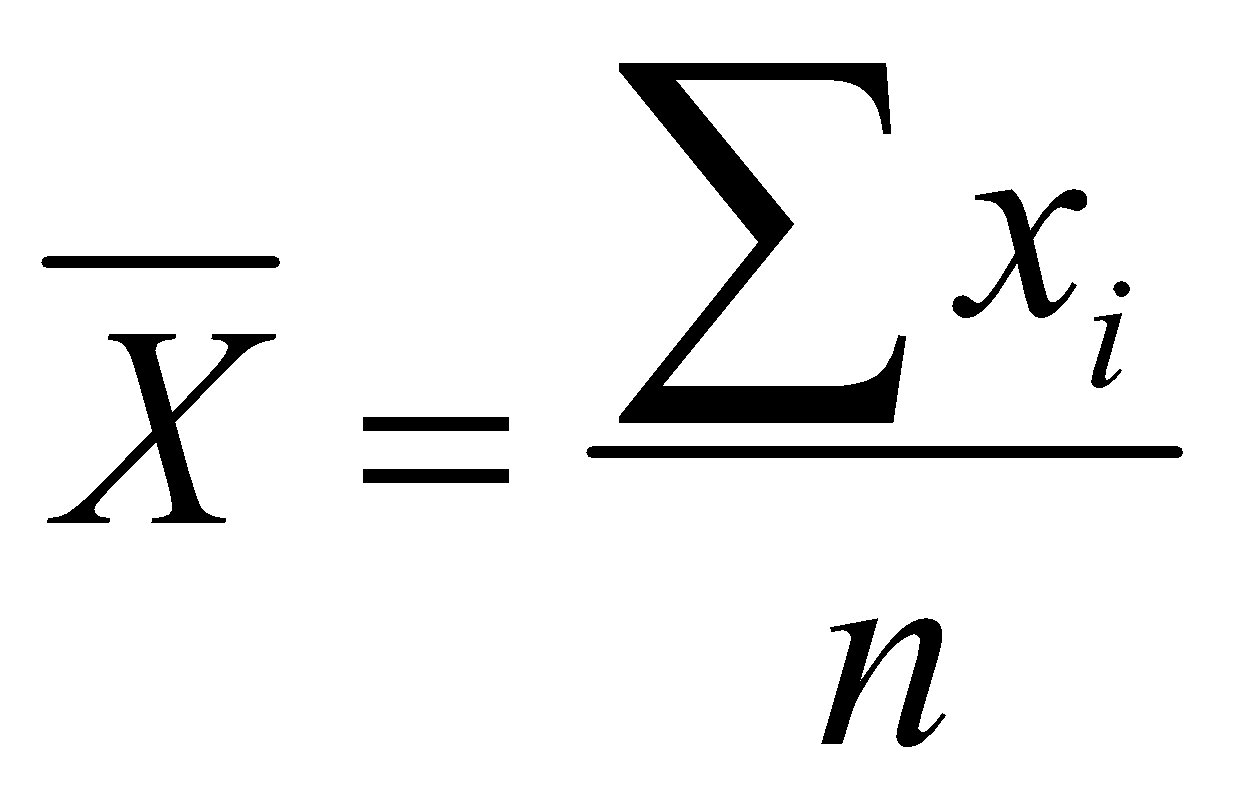
1. На чому базується метод хроматографічного аналізу?
2. Як класифікують хроматографічні методи за агрегатним станом середовища, за механізмом процесу розділення, за технікою (формою) проведення процесу?
3. На чому базується метод йонообмінної хроматографії?
4. Які типи йонообмінних смол застосовують у хроматографії?
5. Як одержати Н+ і ОН- форми йонообмінних смол і підготувати їх до роботи?
6. Поясніть принцип йонообмінної хроматографії.
7. Що таке катіоніти й аніоніти та як їх класифікують?
8. Що таке об’ємна здатність йоніту?
9. Як регенерують йоніти?
10. Як за допомогою йонообмінної адсорбції можна одержати демінералізовану воду?

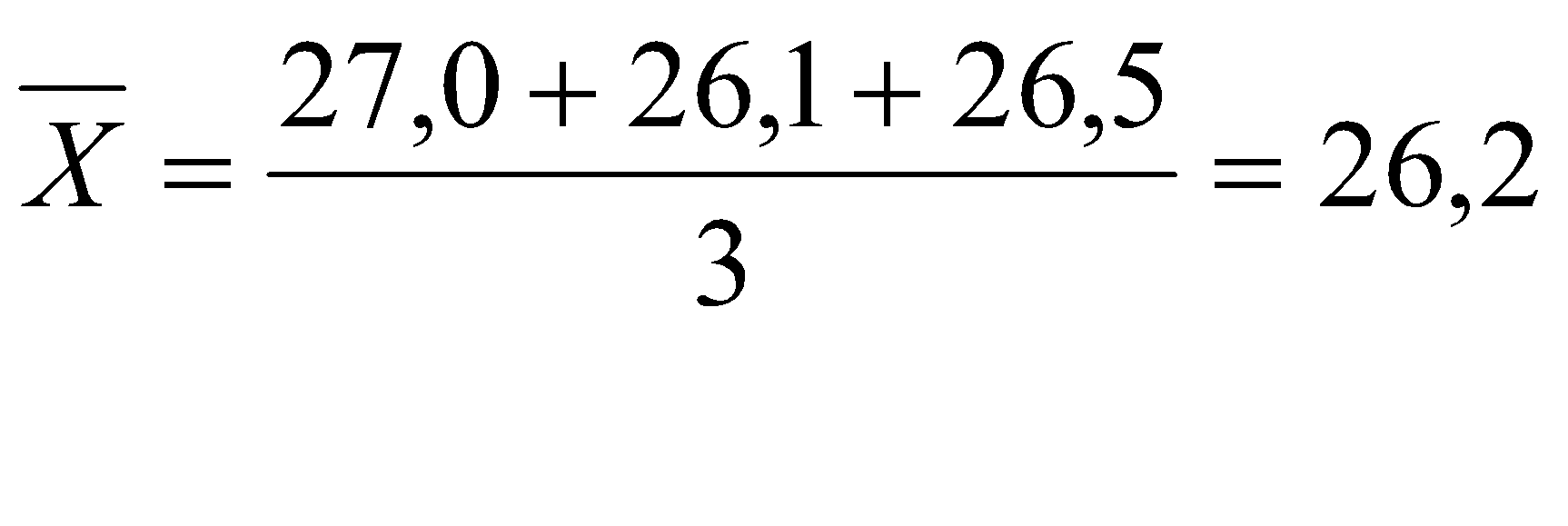
Застосування методів математичної статистики в аналітичній хімії

Приклад розрахунку та порівняння результатів двох методів визначення Феруму в пробі

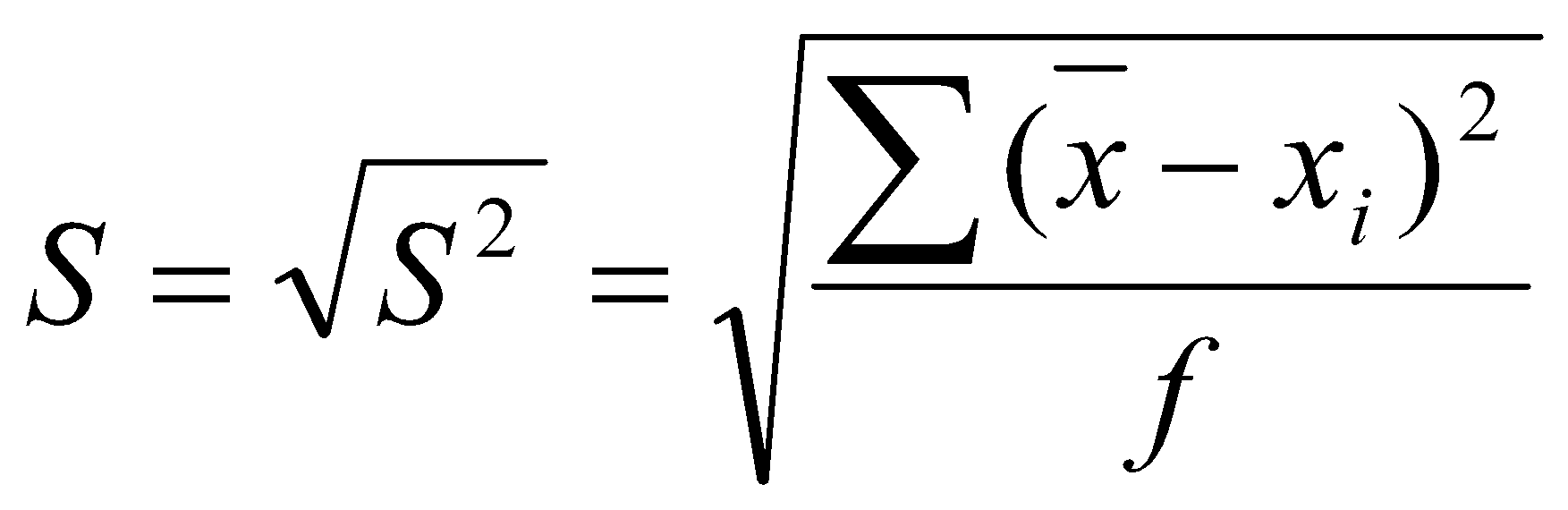
1. Обробка даних, отриманих титруванням Феруму перманганатом.

Припустимо, що відсотковий вміст Феруму в пробі, розрахований за результатами титрування, складає 27,0%; 26,1%; 26,5%.

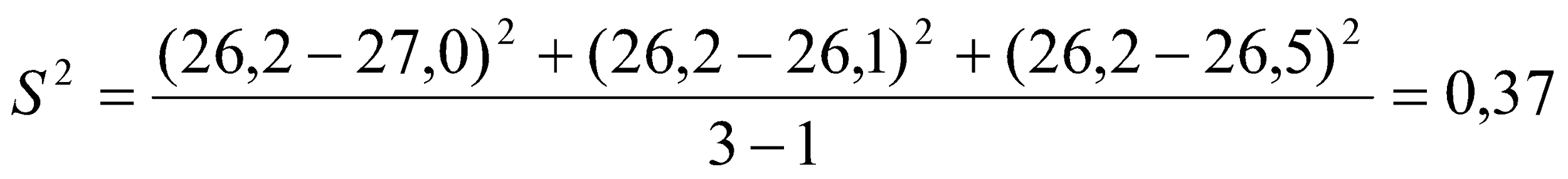
Розрахуємо середній вміст:, де *n* – число визначень (число варіант у ряду):

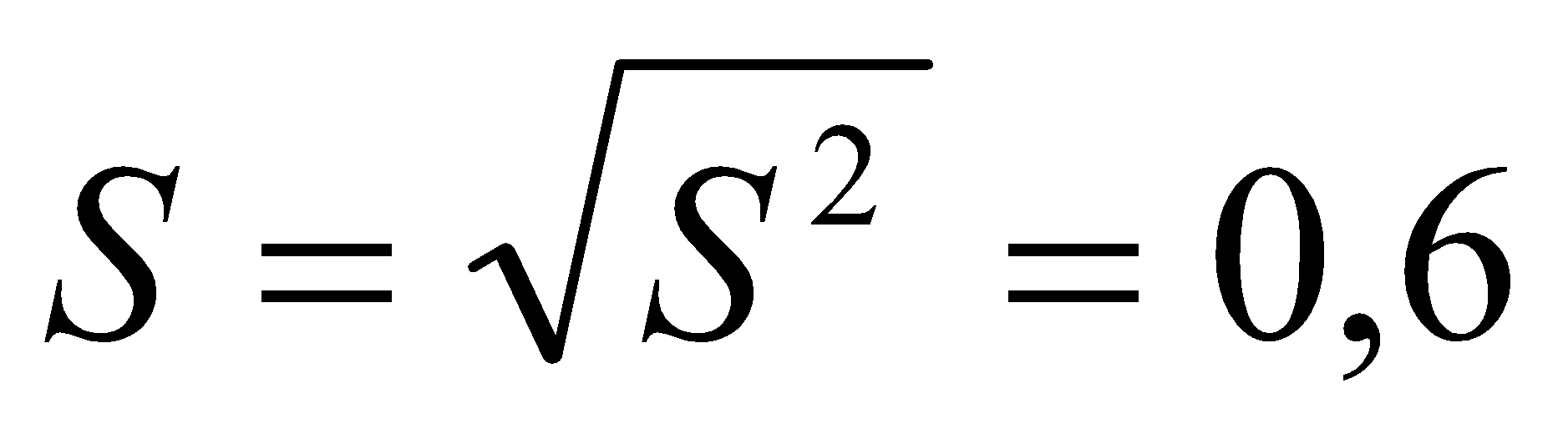


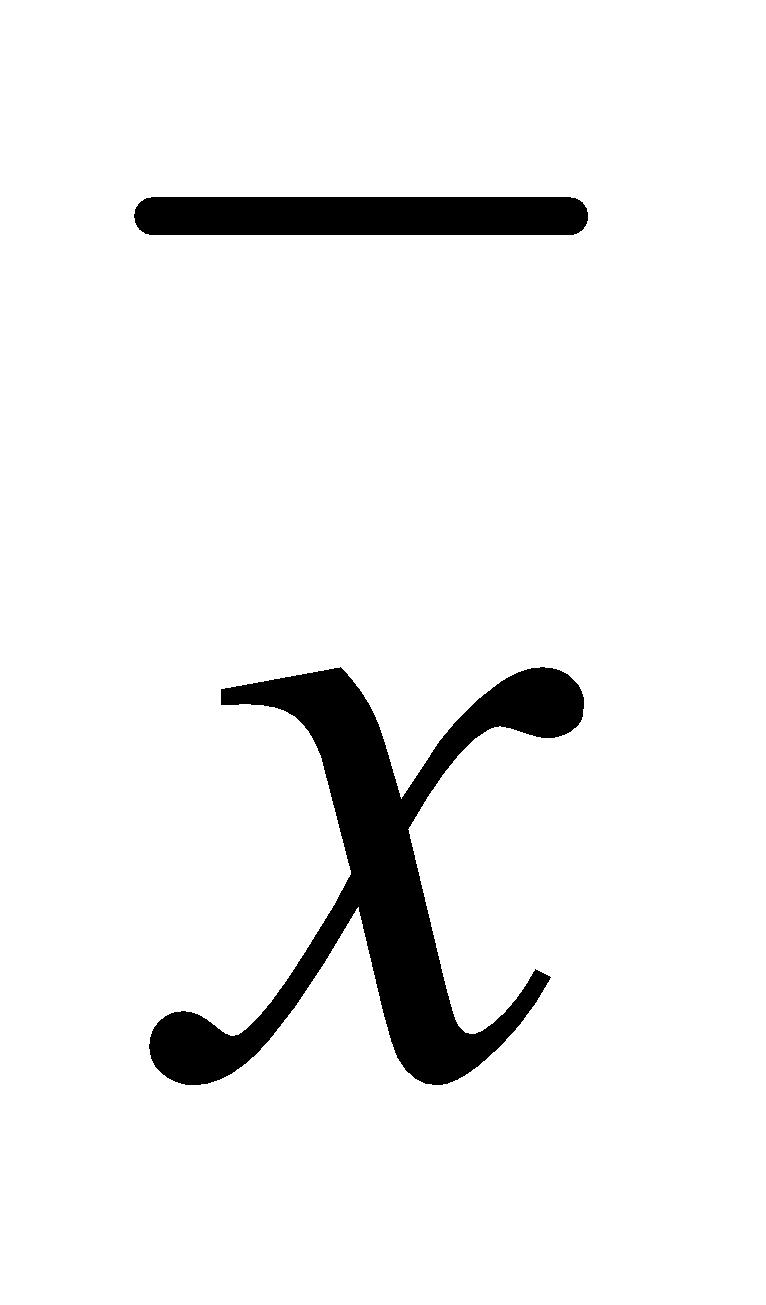
і стандартне відхилення:

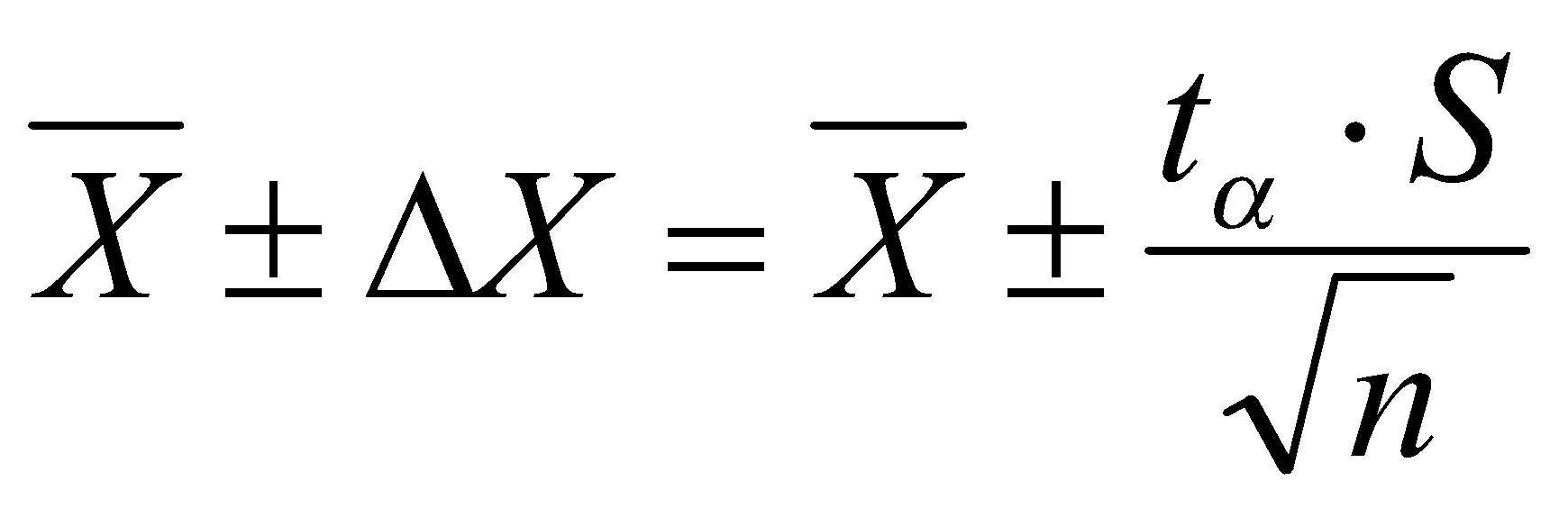
,

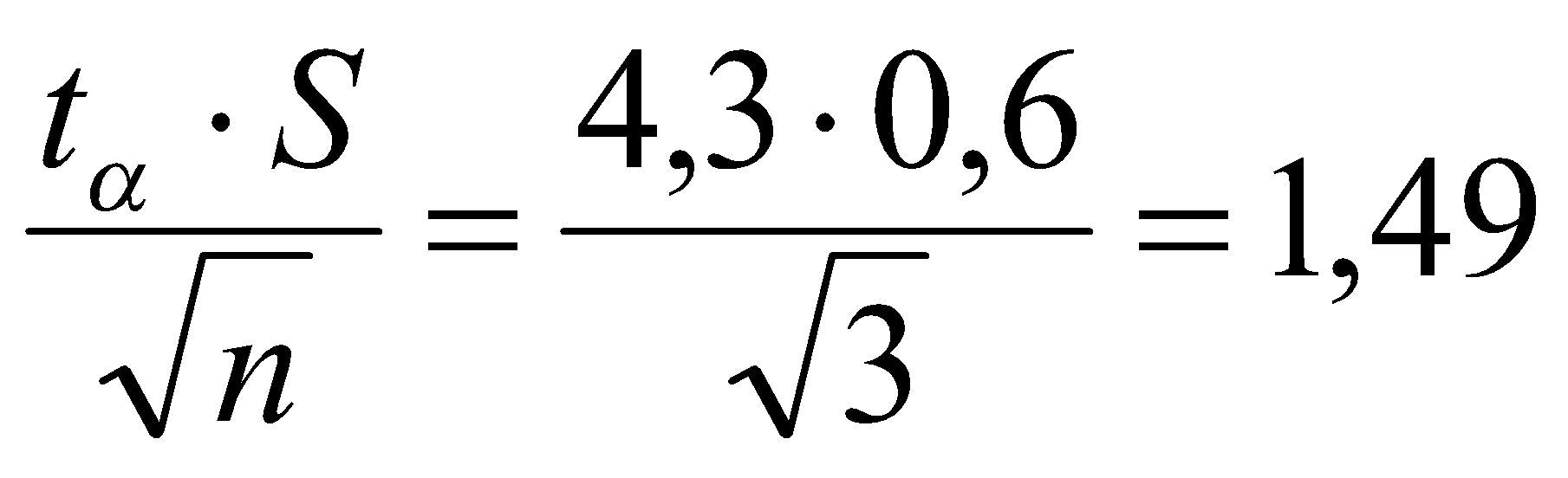
де *S2* – дисперсія, та *f* – число ступенів вільності, рівне в даному випадку *f* = *n –* 1.

;



Величина *S* характеризує відтворюваність визначення. Знаючи S, , *n* та використовуючи табличні значення функції *tα* (розподілення Стьюдента) для 5%-ного рівня значимості (α=0,95 або ρ=0,05), оцінюємо вірність аналізу, розраховуючи інтервал, в якому лежить істинне значення вмісту Феруму в пробі:

;



Отримані результати показують наступним чином:

| *xі* | *n* |  | *S2* | *S* | при α=0,95 |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 27,0 | 3 | 26,2 | 0,37 | 0,6 | 1,49 | 24,71 -  27,69 |

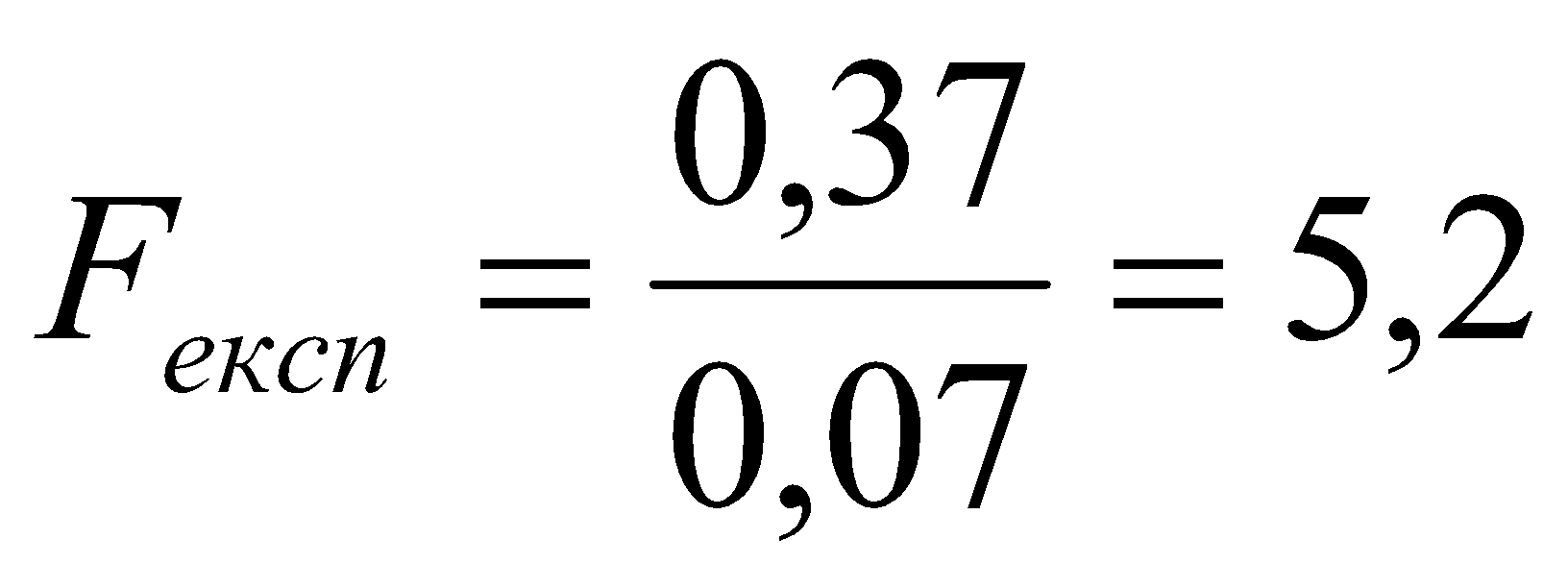
2. Подібним чином проводимо розрахунок під час визначення Феруму комплексонометричним титруванням.

Наприклад, отримані наступні дані:

| *xі* | *n* |  | *S2* | *S* | при α=0,95 |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 26,7  26,3  26,2 | 3 | 26,4 | 0,07 | 0,27 | 0,67 | 25,7-27,1 |

3. Проводимо порівняння відтворюваності двох методів, порівнюючи дисперсії *S12* i *S22* зі застосуванням *F*-розподілення.

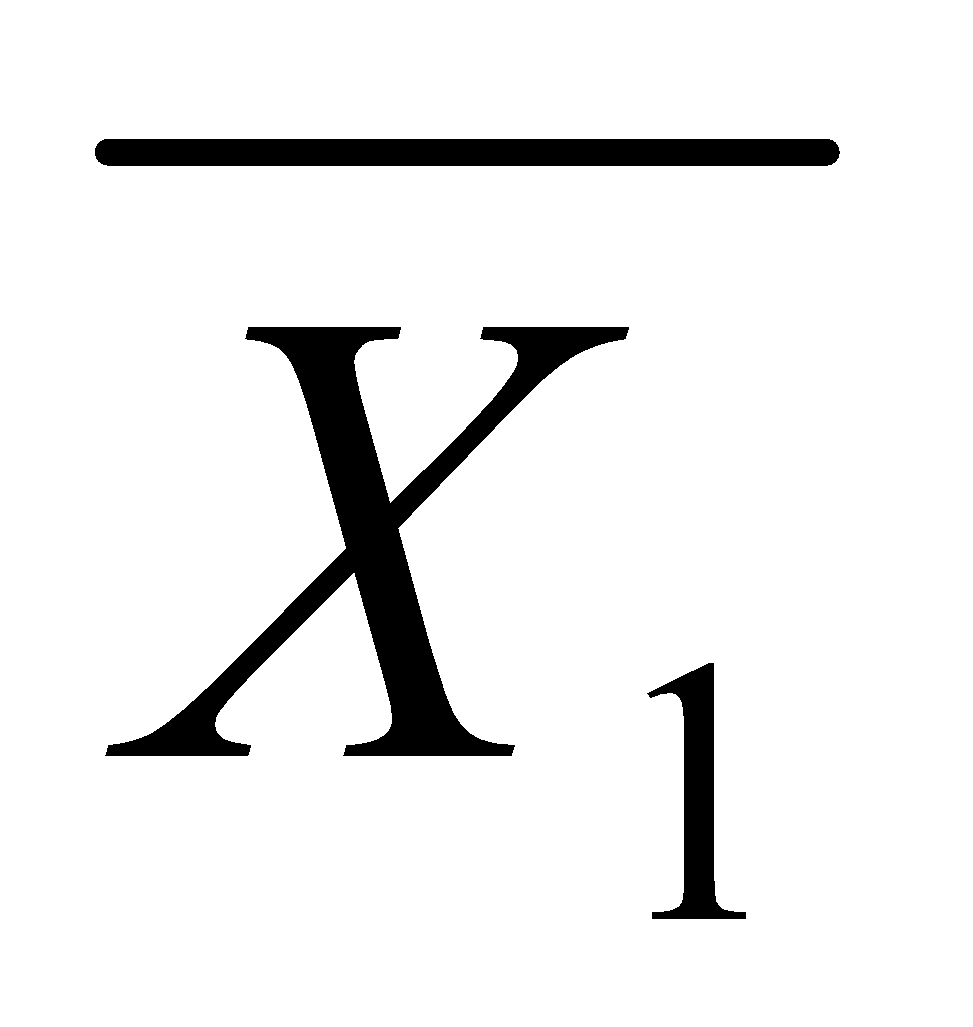
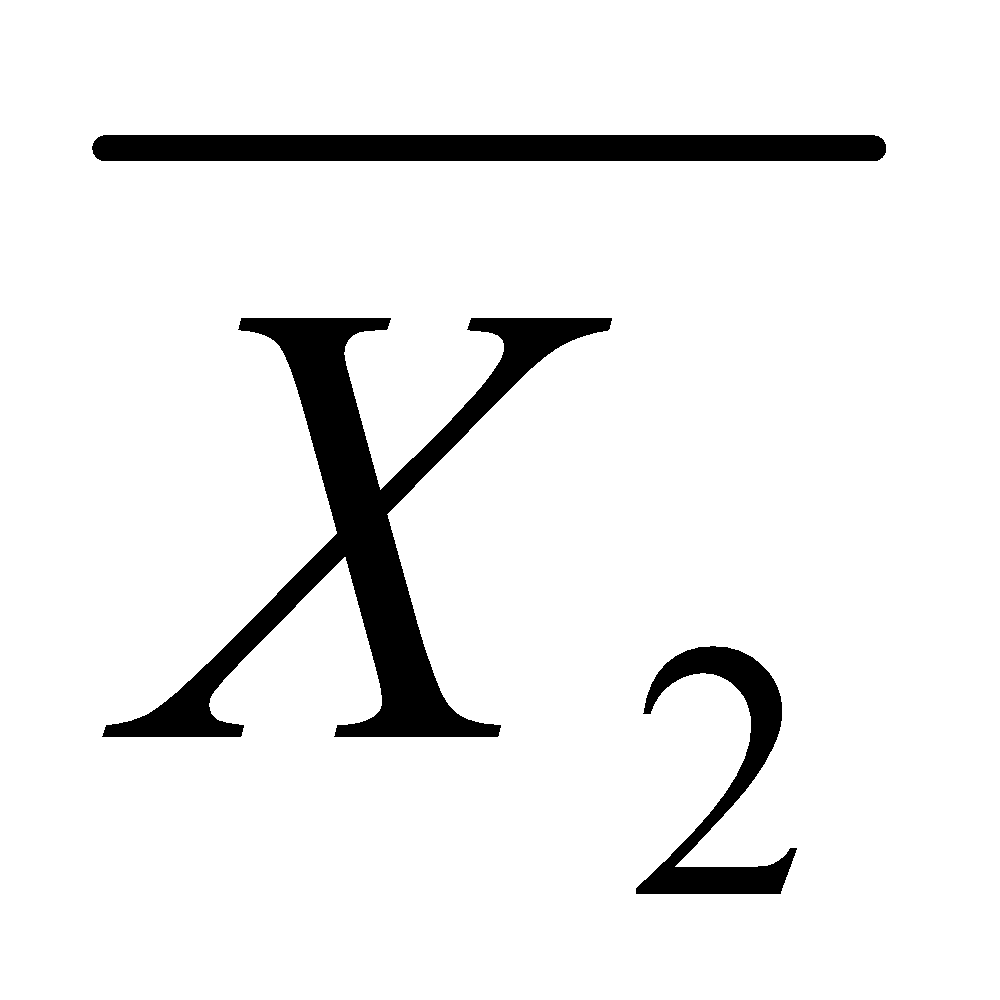
Для цього розраховуємо відношення більшої дисперсії до меншої, позначив відношення через *Fексп.*:

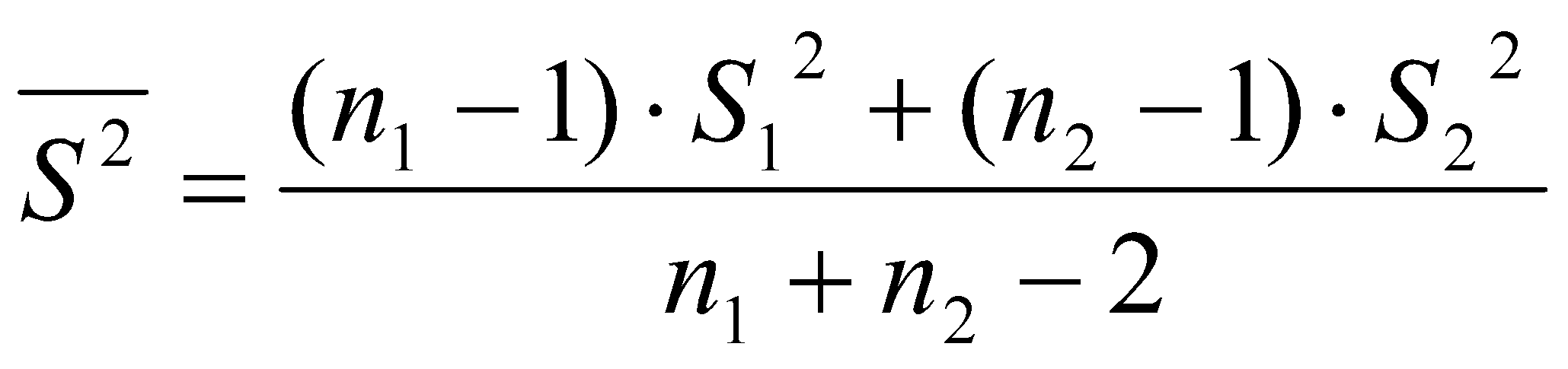


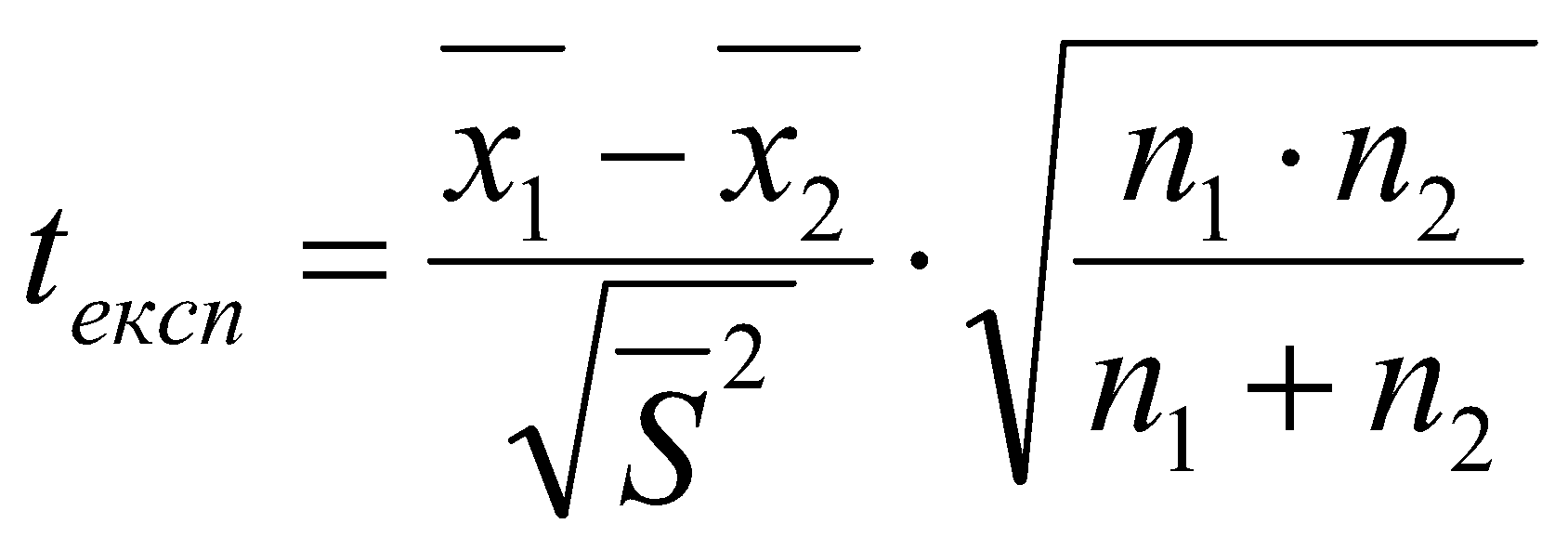
Порівнюємо отримане значення *Fексп* зі табличним значенням *F*- розподілення при 5%-ному рівні значимості:

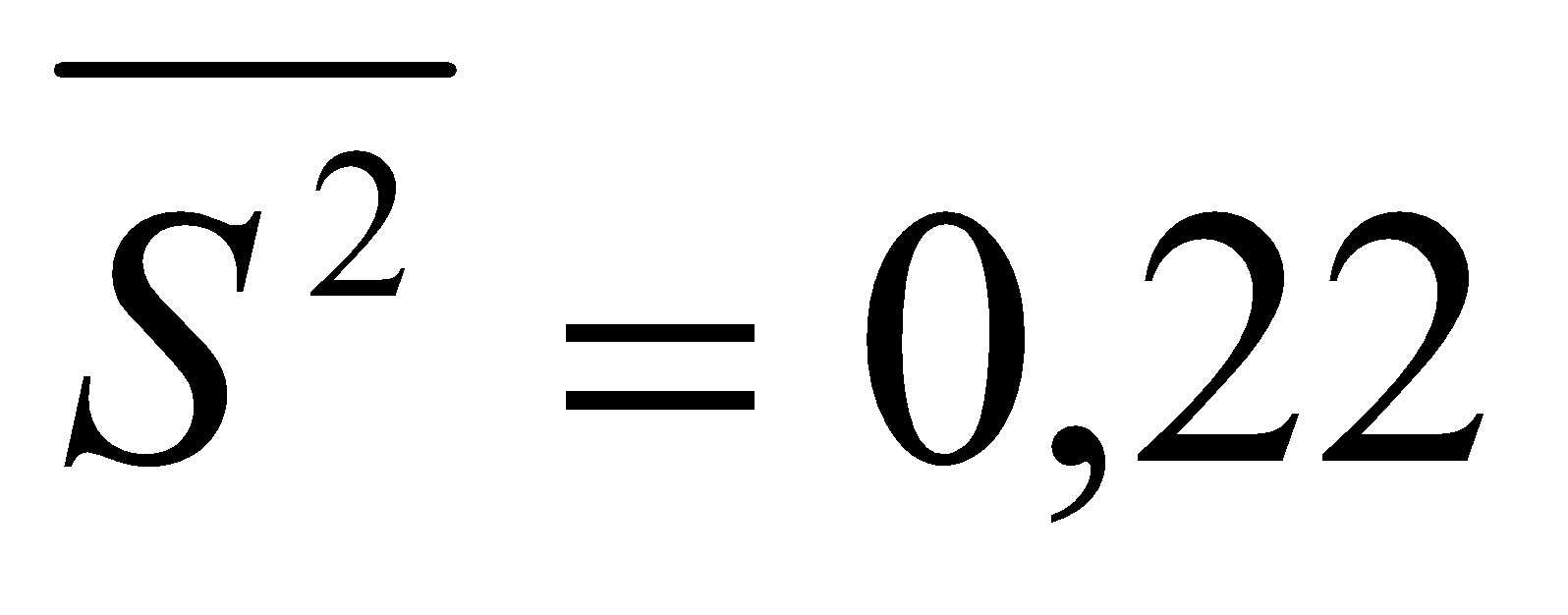
*Fтабл* = 19,0 при р=0,05, *f1*=2 та *f2*=2

Так як *Fтабл.* > *Fексп*., то розбіжність між дисперсіями *Si2* і *S22* незначна.

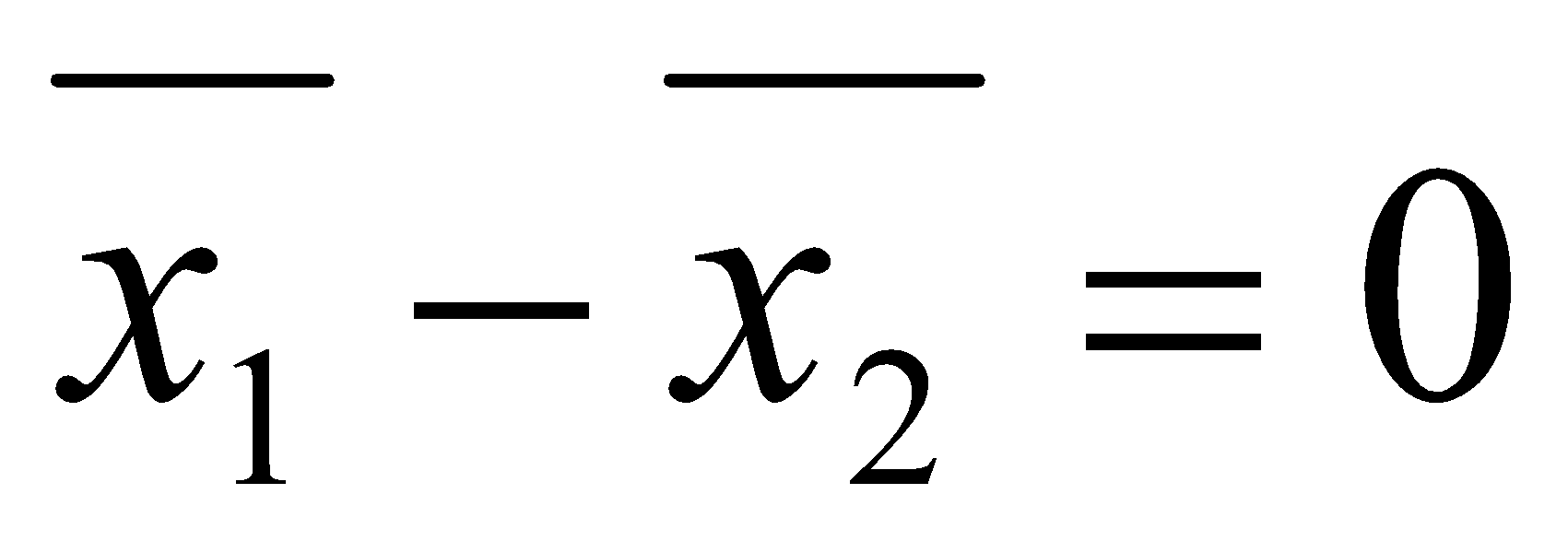
Якщо розбіжність між дисперсіями, що характеризують відтворюваність двох методів, незначна, то можемо оцінити розбіжність між середніми  та  за допомогою *t*-критерію. Для цього розраховуємо середнє виважене двох дисперсій:





Отримуємо  і *tексп*.=0,53. Порівнюємо отримане значення *tексп*. зі *tтабл*. при 1%-ному рівні значимості та при

*f* = *n1*+ *n2*– 2 : *tтабл*. = 4,60 при *р* = 0,01 і *f* = 4.

Так як *tтабл.* > *tексп*., то можна вважати, що . Отже, можна вважати, що усі отримані (*n1*+ *n2*) результати відображають істинний вміст Феруму в пробі. Тому ми можемо розглядати усі результати як ряд із *n1*+ *n2* варіант, і показати дані аналізу наступним чином:

| *xі* | *n* |  | *S2* | *S* | при α=0,95 |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 27,0  26,1  26,5  26,7  26,3  26,2 | 6 | 26,5 | 0,12 | 0,35 | 0,37 | 26,1-26,9 |

Список рекомендованої літератури

Основна:

1. Сирова Г. О., Петюніна В. М., Лук’янова Л. В., Тішакова Т. С., Савельєва О. В. Аналітична хімія (якісний аналіз): Навчальний посібник. Харків, 2019. 131 с.
2. Корольчук С.І., Савчук Т.І., Кормош Ж.О. Аналітична хімія та інструментальні методи хімічного аналізу: методичні рекомендації для студентів спеціальності 014 Середня освіта (Хімія). Львів : ПП “Іванюк В.П.”, 2019. 45 с.
3. Слободнюк Р. Є. Курс аналітичної хімії: навчальний посібник. Херсон: ОЛДІ-ПЛЮС, 2020. 256 с.
4. Кельїна С.Ю., Невинський О.Г., Лічко О.І., Ремешевська І.В. Загальна хімія. Хімія та екологія води. Навчальний посібник. Миколаїв: НУК, 2019. 215 с.
5. Гриценко І. С., Колісник С. В., Клименко Л. Ю. та ін. Аналітична хімія у питаннях та відповідях: метод. рек. для позааудит. роботи здобув. вищої освіти. Харків : НФаУ, 2019. 118 с.
6. Кичкирук О.Ю., Шляніна А.В., Кусяк Н.В. Аналітична хімія : навчальний посібник. Житомир : ЖДУ імені Івана Франка, ПП «Євро-Волинь», 2022. 240 с.

Додаткова:

1. Більченко М.М. Задачі та вправи : навчальний посібник. Суми : Університетська книга, 2019. 205 с.
2. Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз : Курс лекцій для студентів природничих факультетів. Житомир : Житомирський державний університет, 2018. 160 с.
3. Луцевич Д. Д., Березан О.В. Конспект-довідник з хімії. Київ : Вища школа, 1997. 240 с.

Методичне видання

(українською мовою)

Луганська Ольга Василівна

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

**Методичні вказівки до лабораторних робіт**

**для студентів ІІ курсу біологічного факультету**

**спеціальності “Хімія”**

Рецензент ***Н.І. Пономаренко***

Відповідальний за випуск ***Л.О. Омельянчик***

Коректор ***Г.А. Лагрон***

Підп. до друку 28.11.2007. Формат 60×90/16. Папір офсетний.

Друк різографічний. Умовн. друк. арк. 4,3.

Замовлення № 291. Наклад 50 прим.

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Запорізький національний університет

69600, м. Запоріжжя, МСП-41

вул. Жуковського, 66

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру

ДК № 2952 від 30.08.2007 р.