

Міністерство освіти та науки України
Національний університет водного господарства та
природокористування

Технічний коледж

**М.В. Яцков, С.С. Горницька,
В.В. Козловець**

ТЕХНІКА ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ. КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

Навчальний посібник

Частина 2

Рівне - 2019

УДК 542.2:543.06(075.8)

ББК 24.4я7

Т38

Затверджено педагогічною радою Технічного коледжу Національного університету водного господарства та природокористування.

(Протокол №12 від 30.08.2019р.)

Рецензенти:

Л.Й. Дворкін, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технології будівельних виробів та матеріалознавства НУВГП (м.Рівне);

Б.С. Колунасв, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізики Рівненського державного гуманітарного університету, доктор хімічних наук, професор.

М.В. Яцков, С.С. Горницька, В.В. Козловець. Техніка лабораторних робіт. Кількісний аналіз: Ч. 2. Навч. посіб. – Рівне: НУВГП, 2019. – 269с.

Посібник написано згідно з Державним стандартом професійно-технічної освіти за професією «Лаборант хімічного аналізу».

Запропонований посібник написано з врахуванням досвіду багатолітньої роботи співавторів з підготовки кваліфікованих робітників за професією «Лаборант хімічного аналізу» та молодших спеціалістів за спеціальністю «Хімічні технології та інженерія». Посібник може бути корисним для роботи викладачам аналітичної хімії та рекомендований студентам НУВГП за спеціальностями 101 «Екологія», 183 «Технологія захисту навколишнього середовища», студентам Технічного коледжу НУВГП за спеціальностями 161 «Хімічні технології та інженерія», 101 «Екологія», учням ліцеїв, професійно-технічних навчальних закладів та лаборантам хімічного аналізу на виробництві.

Навчальний посібник включає лабораторні роботи з кількісного аналізу: гравіметричні, титриметричні, оптичні, електрохімічні, хроматографічні методи. Після теоретичного матеріалу до кожного розділу наведено алгоритми лабораторних робіт, які охоплюють основні стадії аналізу від пробопідготовки до обробки результатів, запитання для самоперевірки знань студентів та контрольні запитання.

УДК 542.2:543.06(075.8)

ББК 24.4я7

© Яцков М. В., Горницька С. С., Козловець В.В.

© Національний університет водного

господарства та природокористування, 2019

ЗМІСТ

Передмова	8
Розділ 1. Кількісний аналіз. Загальні поняття. Класифікація методів	9
1.1. Загальні поняття кількісного аналізу. Класифікація методів.....	9
1.2. Вибір та підготовка проб.....	10
1.3. Статистична обробка результатів аналізу. Види і джерела погрішностей хімічного аналізу.....	13
1.4. Правила техніки безпеки роботи в лабораторії кількісного аналізу.....	17
1.5. Загальні правила виконання кількісних визначень.....	21
1.6. Правила ведення лабораторного журналу.....	24
1.7. Хімічні реактиви і правила роботи з ними.....	25
Розділ 2. Гравіметричні методи аналізу	27
2.1. Загальна характеристика методу.....	27
2.2. Основні операції гравіметричного аналізу та послідовність їх виконання методом осадження.....	31
2.3. Практичне використання гравіметричних визначень.....	54
1. Визначення вологи в кам'яному вугіллі.....	54
2. Визначення кристалізаційної води у мідному купоросі....	56
3. Визначення золи в кам'яному вугіллі.....	57
4. Визначення вмісту сульфат-йонів у натрій сульфат – вода (1/10) – $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	59
5. Визначення вмісту Феруму методом осадження.....	62
Розділ 3. Титриметричні методи аналізу	70
3.1. Загальна характеристика титриметричних методів аналізу.....	70
3.2. Вимірювальний посуд.....	73
3.3. Кількісний склад розчинів у титриметричних методах.....	80
3.4. Поділ розчинів у титриметричних методах аналізу за способом приготування і призначенням.....	83
3.5. Обчислення в титриметричних методах аналізу.....	86
3.6. Кисотно-основне титрування (метод нейтралізації).....	91

3.6.1.	Ацидиметрія. Виготовлення розчину хлоридної кислоти та його стандартизація за бурою (динатрій гептаокситетра-борат натрію).....	96
3.6.1.1.	Практичне використання визначень методом ацидиметрії	99
1.	Визначення лужності питної води.....	99
2.	Визначення вмісту лугів і карбонатів у їх спільній присутності.....	101
3.6.2.	Алкаліметрія. Виготовлення розчину натрій гідроксиду і його стандартизація за оксалатною кислотою.....	104
3.6.2.1.	Практичне використання визначень методом алкаліметрії.....	105
1.	Визначення кислотності хліба.....	105
2.	Визначення кислотності ґрунту.....	107
3.	Визначення кислотності молокопродуктів.....	111
3.7.	Методи окисно-відновного титрування (оксредметрія)...	113
3.7.1.	Метод титрування калій манганом (VII). Перманганатометрія.....	118
3.7.1.1.	Практичне використання перманганатометричних визначень.....	122
1.	Визначення вмісту Ферум (II) в солі Мора.....	122
2.	Визначення вмісту нітритів у технічному натрій нітриті.....	123
3.	Визначення окиснюваності води титруванням калій манганатом(VII).....	124
3.7.2.	Йодометрія.....	127
3.7.2.1.	Приготування робочого розчину натрій тіосульфату (динатрій триоксотіосульфат-вода 1/5) та стандартизація за дихроматом калію.....	130
3.7.2.2.	Виготовлення робочого розчину йоду.....	133
3.7.2.3.	Практичне використання визначень методом йодометрії.....	133
1.	Визначення вмісту натрій сульфату (IV) у технічному продукті.....	133
2.	Йодометричне визначення кисню.....	135
3.	Визначення вмісту купруму в купрум(II) сульфат(VI)-вода(1/5).....	136
3.8.	Титриметричні методи осадження (Седиметрія).....	137
3.8.1.	Аргентометрія.....	138

3.8.2.	Виготовлення розчину аргентум нітрату та його стандартизація за натрій хлоридом.....	139
3.8.3.	Практичне використання визначень методом аргентометрії.....	141
1.	Визначення вмісту солі в хлібопродуктах.....	141
3.9.	Комплексиметричне титрування.....	143
3.9.1.	Приготування розчину динатрій етилендіамінтетраацетат-вода (1/2) і його стандартизація за магній сульфатом.....	146
3.9.2.	Практичне використання визначень методом комплексометрії.....	147
1.	Визначення загальної твердості (жорсткості) води.....	147
2.	Визначення постійної і тимчасової твердості води.....	149
3.	Визначення вмісту кальцій і магній-йонів у їх спільній присутності.....	150
4.	Визначення вмісту кальцій і магній-йонів у водній ґрунтовій витяжці.....	150
5.	Визначення вмісту (у молях) кальцій-йонів у ґрунтовій витяжці.....	152
6.	Визначення кальцію в молоці.....	153
Розділ 4.	Фізико-хімічні методи аналізу.....	155
4.1.	Оптичні методи.....	156
4.1.1.	Візуальна колориметрія.....	156
4.1.2.	Теоретичні основи фотоколориметричного методів аналізу.....	157
4.1.2.1.	Практичне використання визначень методом візуальної колориметрії.....	160
1.	Визначення вмісту феруму у вигляді ферум(III) тіоціанату в чистих солях феруму(III).....	160
4.1.3.	Фотоколориметричні прилади.....	164
1.	Будова, принцип дії, порядок вимірювання, оптична схема КФК-2.....	164
2.	Будова, принцип дії, порядок вимірювання, оптична схема КФК-3.....	170
4.1.4.	Практичне використання визначень методом фотоколориметрії.....	178
1.	Визначення азоту амонійного у воді. Побудова калібрувального графіка.....	178

2.	Визначення вмісту Феруму у воді. Побудова калібрувального графіка.....	179
3.	Визначення вмісту нітратів у воді. Побудова калібрувального графіка.....	181
4.1.5.	Нефелометричний і турбідиметричний методи аналізу....	182
4.1.5.1.	Практичне використання визначень методами нефелометрії і турбідиметрії.....	184
1.	Визначення сульфатів у воді.....	184
4.1.6.	Спектрофотометрія.....	186
4.1.6.1.	Будова, принцип дії, порядок вимірювання, оптична схема спектрофотометра СФ-46.....	186
4.1.6.2.	Практичне використання визначень методом спектрофотометрії.....	191
1.	Визначення вмісту (у г) мангану в чистих солях мангану (II).....	191
4.1.7.	Рефрактометричний метод аналізу.....	194
4.1.7.1.	Будова, принцип дії, порядок вимірювання, оптична схема рефрактометра універсального лабораторного (УРЛ-1).....	196
4.1.7.2.	Практичне використання визначень методом рефрактометрії.....	200
1.	Рефрактометричний метод визначення розчинних сухих речовин у соках.....	200
2.	Визначення хлориду кальцію рефрактометричним методом.....	202
4.2.	Електрохімічні методи аналізу.....	203
4.2.1.	Потенціометричний метод аналізу.....	203
4.2.1.1.	Йономір універсальний ЕВ-74, будова, принцип дії, порядок вимірювання.....	211
4.2.1.2.	Нітратомір Н-401 будова, принцип дії, порядок вимірювання.....	217
4.2.1.3.	Практичне використання визначень методом потенціометрії.....	224
1.	Визначення рН розчину і молярної концентрації гідроген(1+)-іонів прямою потенціометрією.....	224
2.	Аналіз суміші тригідроген тетраоксофосфату і натрій дигідрогентetraоксофосфату методом потенціометричного кислотно-основного титрування.....	225

3.	Вимірювання масової концентрації або масової частки нітратів у продуктах рослинного походження.....	227
4.2.2.	Кулонометрія. Приклади кількісних визначень.....	231
4.2.2.1.	Практичне використання визначень методом кулонометрії.....	233
1.	Визначення динатрій триоксотіосульфату кулонометричним титруванням електрогенерованим йодом.....	233
4.2.3.	Кондуктометрія.....	235
4.2.3.1.	Кондуктометричне титрування. Криві титрування. Визначення речовин.....	238
4.2.3.2.	Практичне використання визначень методом кондуктометрії.....	239
1.	Визначення вмісту сильної кислоти в розчині.....	239
4.2.4.	Полярографічні методи аналізу.....	342
4.2.4.1.	Якісний полярографічний аналіз.....	247
4.2.4.2.	Кількісний полярографічний аналіз.....	249
4.2.4.3.	Амперометричне титрування.....	252
4.2.4.4.	Інші види полярографії.....	255
4.2.5.	Хроматографічний метод аналізу.....	257
	Додатки.....	264
	Використана література.....	269

ПЕРЕДМОВА

Навчальний посібник має на меті якісну підготовку студентів та учнів до проведення та осмислення виконання лабораторної роботи з кількісного аналізу.

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

Лабораторні роботи з титриметричних методів включають метод кислотно-основного титрування, перманганатометрію, йодометрію, аргентометрію, роданометрію, меркуриметрію, комплексонометричні визначення.

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

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

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

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

Посібник містить сучасну міжнародну систему фізичних величин та їх одиниць, номенклатура і класифікацію хімічних речовин, хімічну термінологію. Окремою частиною представлено обладнання та прилади для виконання кількісного аналізу, а також деякі прийоми проведення операцій в аналітичній хімії.

РОЗДІЛ 1. КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ. ЗАГАЛЬНІ ПОНЯТТЯ. КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТОДІВ

1.1. Загальні поняття кількісного аналізу.

Класифікація методів

Аналіз – це процес одержання дослідним шляхом даних про якісний і кількісний склад речовини.

Кількісний аналіз – невід’ємна частина будь-якого виробництва, де контролюють якість сировини, напівпродукту і готової продукції.

Кількісний аналіз – це сукупність хімічних і фізичних методів визначення відносної кількості елементів, йонів чи хімічних сполук у досліджуваній речовині.

Завдання кількісного аналізу – це визначення масового співвідношення елементів, які входять до складу досліджуваної речовини, концентрацій або маси речовини.

Кількісний аналіз має важливе значення як для розвитку хімічної науки, так і для контролю виробництва.

Відомо понад 50 різних хімічних і фізичних методів кількісного аналізу. *Хімічні методи* аналізу ґрунтуються на хімічних реакціях. У фізичних методах аналізу хімічні реакції можуть зовсім не використовуватись або мати другорядне значення. Найбільш поширеними хімічними методами аналізу є *гравіметричний* (ваговий), *титриметричний* (об’ємний), *колориметричний*.

Фізико-хімічні методи базуються на проведенні аналітичних реакцій, закінчення яких визначається за допомогою приладів. Прилад фіксує зміну фізичної властивості досліджуваної речовини і може записати результат на стрічці самописа або передати на світлове табло. Фізико-хімічні методи поділяють на: *оптичні* (фотоколориметрія, спектрофотометрія, нефелометрія, турбідиметрія, рефрактометрія), *електрохімічні* (кондуктометрія, потенціометрія, полярографія, кулонометрія, електроваговий метод), *хроматографічні* та *радіометричні*.

Під час проведення аналізу фізичними методами взагалі не проводять хімічну реакцію, а тільки вимірюють параметр, що характеризує певну фізичну властивість досліджуваної речовини (або його розчину) – заломлення або розсіювання світла, поглинання електромагнітного випромінювання.

Під час виконання таких аналізів, поряд із порівняно простим устаткуванням, застосовуються прилади зі складними електронними й оптичними схемами. Звідси загальна назва цих методів – *інструментальні методи аналізу*.

Ці методи використовуються не тільки в дослідницьких, але й у виробничих лабораторіях як для поточного контролю виробництва, так і для вихідного контролю якості хімічної продукції. Багато із цих методів включені в Державні стандарти й технічні умови на хімічні товари.

Найважливішою операцією, що передуює проведенню кількісного аналізу будь-яким методом, є відбір проби досліджуваної речовини.

1.2. Відбір та підготовка проб

Аналітичне дослідження включає ряд послідовних операцій, результатом яких є отримання достовірних даних відносно якісного та кількісного складу зразка. До основних етапів аналітичного дослідження відносять:

1. Відбір представницької проби досліджуваного зразка.
2. Отримання інформації стосовно якісного складу проби.
3. Вибір оптимального методу кількісного визначення відповідних компонентів.
4. Обробка проби для її перетворення в зручну для визначення форму.
5. Вимірювання аналітичного сигналу, за яким визначається кількість компонента.
6. Обчислення і статистична обробка отриманих результатів.

Класифікація проб

Реальні зразки зазвичай не бувають однорідними. Тому відбір середньої проби і правильна її підготовка мають важливе значення. Якщо проба взята невірно і не характеризує досліджуваний об'єкт як єдине ціле, то результат аналізу в жодному випадку не буде правильним. Щоб проба була представницькою, вона повинна адекватно відображати загальний склад досліджуваного об'єкта, враховувати всі особливості розподілу компонентів у пробі. Розрізняють такі види проб, які подані нижче.

Середня (або первинна) проба – невелика кількість речовини, середній склад якої ідентичний середньому хімічному складу всього досліджуваного об'єкта.

Проба матеріалу, представлена в лабораторію, називається *лабораторною пробой*. Інколи з неї відбирають *аналітичні проби* для визначення того чи іншого компонента, а також для повторних визначень.

Спосіб відбору проб залежить від агрегатного стану і ступеня однорідності досліджуваного об'єкта. Найпростіше відбирати проби газів та рідин; найважче – проби крупнозернистих і великих шматків твердих матеріалів.

Відбір проби газів здійснюють за допомогою скляних (рідше металевих) газових піпеток. У системах, що знаходяться під вакуумом, проби відбирають в евакуйовані посудини – аспіратори. Розрізняють такі види проб газів, які подані нижче.

Середня проба газу характеризує середній склад потоку газу за даний період часу. При зміні швидкості потоку змінюється і час відбору проби.

Верхня, центральна, нижня проби відбираються із різних частин апарата або горизонтально розміщеної трубки.

Складна проба – суміш різних проб, взятих у різний час із одного й того ж апарата.

Періодична проба відбирається через певний проміжок часу.

Разова проба відбирається із балона, цистерни.

Відбір проби рідин. Рідини можуть бути гомогенні і гетерогенні. Перші відбирають піпетками, бюретками чи мірними колбами. Інколи відбирають пробу на різній глибині батометрами, які являють собою циліндричну ємність 1-3 л, закриту зверху і знизу. Гетерогенні рідкі проби відбирають за об'ємом і масою. Рідину або гомогенізують (змінюючи температуру, перемішуючи, піддаючи вібраційній дії) або, навпаки, дають осадку осісти.

Відбір проби твердих речовин. Тверді проби використовують у вигляді порошоків, а також шматків різного розміру, стержнів, злитків, зазвичай неоднорідних. Тому відбирають достатньо велику кількість первинної проби, яку за певними правилами переводять у лабораторну пробу. Обов'язковою стадією є гомогенізація проби. Для цього первинну пробу подрібнюють у кульових млинах, ступках (фарфорових, агатових, кварцових). Тоді її добре перемішують і скорочують квартуванням, шаховим способом або за допомогою спеціальних механічних пристроїв.

Щоб провести аналіз проби, її необхідно перевести в зручну для

аналізу форму (найчастіше – розчинну). Це надзвичайно відповідальний етап під час проведення хімічного аналізу. Найчастіше проводять три етапи підготовки проби до аналізу: висушування, розклад, видалення сторонніх (тих, що заважають проведенню аналізу) компонентів.

Зразок містить змінну кількість води. Це може бути хімічно незв'язана вода: адсорбована на поверхні проби твердої речовини; сорбована щілинами і капілярами аморфних речовин; оклюдована порожнинами мінералів, руд, гірських порід.

Кількість води змінюється залежно від температури, вологості, способу відбору проби, її зберігання, ступеня подрібнення тощо. Крім того, в зразку може бути хімічно зв'язана вода: кристалізаційна вода, конституційна вода (гідроксиди, оксигеновмісні кислоти, кислі та основні солі).

Для видалення води найчастіше зразок висушують у сушильних шафах до сталої маси за температури 105-120° С. Інколи пробу сушать в ексикаторах, наповнених $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (драйерит), CaCl_2 , P_2O_5 . Можна використати вакуумну сушку або мікрохвильове випромінювання.

Переведення проби в розчин. При розчиненні проби слід врахувати її хімічний склад, хімічні властивості компонентів які визначаються, природу основи (матриці).

Розрізняють «сухі» (термічний розклад, сплавлення, спікання) і «мокрі» (розчинення в кислотах, лугах) способи розкладу проб.

Рідше використовуються «сухі» методи, так як тут можливе зростання похибки внаслідок втрати летких сполук під час високотемпературної обробки та забруднення проби введенням великих надлишків плавнів. При сплавленні пробу змішують з 8-10- кратною кількістю плавня і нагрівають до 300-1000° С.

Під час проведення аналізу органічних речовин використовують термічний розклад без (піроліз) і в присутності (сухе озолення) повітря.

Піроліз ведуть у присутності інертного газу (азот, гелій) або у вакуумі. Вперше його було використано під час проведення аналізу каучука. Для сухого озолення найчастіше використовують кисень. Для зменшення леткості компонентів додають H_2SO_4 , інколи карбонати або оксиди лужних металів. Рідше проводять розклад з використанням відновлення воднем чи амоніаком.

1.3. Статистична обробка результатів аналізу. Види і джерела погрішностей хімічного аналізу

При будь-якому кількісному визначенні допускається якась похибка. Завдання хіміка-аналітика – оцінити точність та достовірність результатів.

Погрішність вимірювання – це відхилення результату вимірювання від справжнього значення вимірювальної величини.

Погрішність може бути виражена у відносних величинах (у %), хоч можуть бути використані і частки одиниці.

Абсолютна погрішність – це різниця між знайденим і істинним результатами.

Відношення абсолютної погрішності визначення до істинного значення визначуваного компонента називається *відотною погрішністю*.

В аналітичній практиці виділяють три різновидності погрішностей, які можуть спотворювати результати аналізів у разі виникнення причин різної природи.

Види погрішностей за характером причин, які викликають їх: випадкові, систематичні і промахи (грубі).

Випадкові погрішності обумовлені наявними факторами, які змінюються від досліду до досліду, і характеризують поняття відтворюваності методу (або методики) аналізу.

Випадкові погрішності можуть мати різні числові значення, у появі їх не спостерігається ніякої закономірності, за знаком і величиною невизначені, передбачити їх неможливо. Але вони можуть бути зменшені збільшенням числа паралельних визначень.

Приклад, установка якої-небудь шкали приладу на нуль при багаторазовому повторенні буде давати відхилення то позитивні, то негативні; числові значення їх теж будуть різними.

Випадкові погрішності – це ті, що повторюються при повторних визначеннях погрішностей. Числові значення їх однакові при всіх визначеннях, які проводились одним і тим самим методом.

До випадкових погрішностей відносяться також грубі погрішності або похибки – неправильний відлік за шкалою приладу, похибки в обчисленнях і таке інше.

Випадкові погрішності не можуть бути усунені, але їх вплив може бути врахований статистичною оцінкою результатів аналізу.

Систематична погрішність обумовлена причинами відомої

природи або ж причинами, які можуть бути виявлені під час детального розгляду методики. Їй відповідає *поняття* «*правильність методу аналізу*». Поняття «*точність*» об'єднує відтворюваність і правильність методу аналізу.

До систематичних погрішностей відносяться такі, які обумовлені індивідуальними особливостями працюючого (слабкість зору, дальтонізм). Систематичні погрішності не дають великих відхилень у результатах паралельних визначень. Систематичні погрішності виникають постійно, наприклад, під час користування вимірювальними приладами, неправильно каліброваним мірним посудом.

Промахи – третій вид погрішностей – це відхилення, яке різко відрізняється за значенням від інших відхилень вибірки і причиною якого є не уважність або некомпетентність аналітика.

Промахи – це грубі погрішності, які виникають при неправильних розрахунках, неправильних записах. Грубі погрішності легко виявляються внаслідок повторного аналізу за різкими відхиленнями.

Джерела погрішностей хімічного аналізу. Під час виконання будь-якого хімічного аналізу зазвичай проводять ряд аналітичних операцій (зважування, розчинення, осадження, фільтрування, висушування, титрування, фотометрування і т. д.) і вимірювань за допомогою приладів (терезів, бюреток, шкал фотоколориметра чи рефрактометра).

Всі ці аналітичні операції і вимірювання можуть супроводжуватися погрішностями. Наприклад, промивання осаду може призвести до часткової втрати його внаслідок розчинності; гігроскопічні речовини під час зважування поглинають вологу з повітря, що веде до збільшення їх маси; поспішність у кінці титрування неминуче веде до перетитрування. Неточність вимірювальної шкали приладу (наприклад, бюретки) також викликає погрішність аналізу.

Більшість джерел погрішностей попередньо вивчаються і потім усуваються. Наприклад, перевірка калібрування мірного посуду усуває погрішності вимірювань об'ємів розчинів, перевірка точності гир – погрішності зважування.

Деякі погрішності можуть компенсуватись під час роботи. Наприклад, установа титру розчину методом піпеткування

усуває погрішності, які зв'язані зі зміною об'ємів за пониження температури, оскільки однаково змінюється об'єм аналізованого і стандартного розчинів. Під час встановлення титру за окремою наважкою необхідно проводити аналіз за тієї ж температури, що й під час встановлення титру, бо за більш високих температур втрата титрованого розчину буде завищена і результати аналізу також виявляться завищеними.

Для компенсації погрішностей у титриметричному аналізі під час встановлення титру робочого розчину використовують стандартні зразки руд, сталей, феросплавів, сплавів кольорових металів, шлаків, флюсів та інших матеріалів, які будуть потім аналізувати цим же робочим розчином. Наважку стандартного зразка піддають всім операціям аналізу, як і під час аналізу досліджуваного зразка, використовуючи ті самі реактиви і в тих самих кількостях. Для встановлення титру стандартний зразок вибирають найбільш близький за складом до зразка, який аналізують.

У фотометричному аналізі для компенсації погрішностей проводять контрольний (або «глухий» чи нульовий) дослід з тими реактивами, які використовують.

Під час виконання аналізу можуть бути допущені технічні помилки, які залежать від ступеня підготовки хіміка-аналітика, від його досвіду й уваги. Наприклад, зважування тиглів раніше їх повного охолодження, недостатній захист гігроскопічної речовини від поглинання нею вологи з повітря під час зважування, недостатньо довге чи, навпаки, надмірне прожарювання осадів, неправильне спалювання фільтра з осадом у тиглі, втрата речовини під час перенесення осаду на фільтр, використання посуду непідходящих розмірів, втрата речовини внаслідок розбризкування під час кип'ятіння або внаслідок «поштовхів» під час нагрівання, втрата від розпилювання під час перенесення речовини після зважування в реакційний посуд – все це призводить до неточних результатів аналізу, але ці помилки можуть бути зведені до мінімуму під час уважної і охайної роботи аналітика.

Проте є велика група погрішностей іншого роду, що залежать від чистоти реактивів, які використовують, від ступеня вилуговування забруднюючих речовин зі стінок посуду (скла, кераміки тощо).

Метод визначення також може давати погрішності, обумовлені

частковим розчиненням осадів у розчині, з якого він осаджений, або у промивній рідині; неповним кількісним проведенням реакції, на якій ґрунтується визначення, спільним осадженням інших речовин із розчину осаджувачем, який використовують; розкладом або частковою леткістю осаду при прожарюванні осаду і т. д.

Хімічні погрішності виникають внаслідок неповного перебігу хімічної реакції.

Обробка результатів аналізу

Під час виконання кількох визначень одного і того ж елемента в одному і тому ж зразку аналітик одержує кілька відмінних один від одного результатів, тобто має місце розходження результатів. Різниця між найбільшим і найменшим результатами дає числове уявлення про якість виконаних визначень. Будь-який з кількох одержаних результатів визначення не показує істинного вмісту елемента, так як він обов'язково включає в себе якість погрішності вимірювань.

Оцінку відтворюваності вибірки, яка складається із n варіантів, можна провести різними способами. Зокрема, знаходження середнього відхилення – середньоарифметичного та окремих відхилень від середньоарифметичного.

Знаходять середнє арифметичне результатів, як їх суму, поділену на число визначень.

Середнє значення (\bar{x}) – середнє арифметичне значень вибірки.

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$$

Першою задачею статистичної обробки результатів аналізу є оцінка надійності середнього арифметичного \bar{x} , перевірка наявності або відсутності погрішності і виявлення, а потім і виключення промахів. Наступна задача статистичної обробки результатів аналізу полягає в покращенні метрологічних характеристик методу аналізу, в порівнянні методів аналізу і так далі, тобто має дослідний характер.

Випадкові відхилення результатів, які характеризують відтворюваність методів аналізу, є статистичними величинами і визначаються наявними факторами, котрі змінюються від досліду до досліду.

1.4. Правила техніки безпеки роботи в лабораторії кількісного аналізу

Загальні положення

1. Інструкція з безпеки та охорони праці в лабораторії хімічного аналізу поширюється на всіх учасників навчально-виховного процесу під час проведення практичних занять.

2. Всі учасники навчально-виховного процесу в лабораторії хімічного аналізу (учні, студенти, лаборанти, вчителі) мають користуватися засобами індивідуального захисту: халатами на кожному уроці, гумовими рукавичками, захисними окулярами (за вказівкою керівника).

3. До роботи в лабораторії допускаються студенти, учні, лаборанти, які пройшли інструктаж з безпеки праці та навчання, з правил надання першої (долікарської) допомоги при характерних ушкодженнях у лабораторії.

Вимоги безпеки перед початком роботи

1. Чітко визначте порядок і правила безпечного проведення аналізу.

2. Звільніть робоче місце від усіх непотрібних для роботи предметів і матеріалів.

3. Перевірте наявність і надійність посуду, приладів та інших предметів, необхідних для виконання завдання.

4. Починайте виконувати завдання тільки з дозволу керівника.

5. Виконуйте тільки ту роботу, яка передбачена завданням або доручена керівником.

Вимоги безпеки під час виконання роботи

1. Для виконання завдання користуйтеся посудом, приладами та реактивами, які видає керівник. Брати посуд, реактиви з інших столів не дозволяється. Не дозволяється розміщувати прилади, що мають металеві частини, у безпосередній близькості від реактивів і розчинів, особливо від летких кислот.

2. Хімічні речовини для досліду слід брати тільки в кількостях, передбачених інструкцією проведення аналізу або за вказівкою керівника.

3. Перед тим як взяти реактив, необхідний для проведення аналізу, прочитайте етикетку на тарі (банці або склянці), щоб попередити помилку.

4. Не беріть реактиви незахищеними руками. Використовуйте

для цього фарфорові ложечки, совочки та шпателі.

5. Насипайте або наливайте реактиви на столі (сухі – над аркушем паперу, рідкі – над лотком).

6. Не зсипайте розсипаний і не зливайте розлитий реактив назад у тару до основної кількості реактиву.

7. Не пробуйте хімічні речовини на смак, адже будь-яка з них тією чи іншою мірою отруйна.

8. Визначаючи речовини за запахом, не нахилийтеся над шийкою посудини і не вдихайте пару або газ, що виділяється. Для цього треба легким рухом долоні над шийкою посудини спрямовувати пару або газ до носа і вдихати їх обережно в невеликих кількостях.

9. Нагріваючи рідини, тримайте посудину отвором від себе і не спрямовуйте її на сусідів. Не нагрівайте посудину вище рівня рідини, а також порожні з краплями вологи всередині.

10. Не заглядайте в посудину згори під час нагрівання, оскільки в разі викидання киплячої рідини можете травмуватися.

11. Знімайте посуд з нагрітим реактивом (з водою) обережно, разом з тримачем пробірок або лапкою штатива, не роблячи різких рухів.

12. Посудину з нагрітою рідиною не закривайте щільно пробкою доти, доки вона не охолоне.

13. Нагріваючи реактиви, не залишайте їх без нагляду навіть на короткий час.

14. Розбавляючи концентровані кислоти, обережно доливайте кислоту у воду, а не навпаки.

15. Для приготування розчинів кислот та для їх змішування користуйтеся тільки тонкостінним хімічним або фарфоровим посудом.

16. Користуйтеся піпетками з пастками, гумовими грушами для набирання рідких хімічних реактивів.

17. Про всі випадки розливання рідин або розсипання твердих реактивів необхідно повідомити керівника або лаборанта. Самостійно прибирати будь-які реактиви не дозволяється.

18. Роботу з органічними розчинниками виконуйте у витяжній шафі.

19. Слідкуйте за тим, щоб посуд для проведення робіт з речовинами був чистим і сухим.

20. Нагрівайте легkozаймісті й горючі речовини тільки на

водяній бані.

21. Перед початком роботи з легкозаймистими і горючими речовинами загасіть спиртівки і вимкніть електричні нагрівники, що знаходяться поблизу.

22. Правильно користуйтеся витяжною шафою:

- стулки шафи тримайте максимально закритими під час роботи з невеликим зазором для тяги;

- відкривайте стулки тільки на час обслуговування встановлених у шафі приладів або в разі іншої потреби на висоту, зручну для роботи, але не більшу, ніж половина висоти отвору;

- підняті стулки під час роботи закріплюйте за допомогою спеціальних пристроїв.

23. Для нагрівання хімічних реактивів над полум'ям спиртового пальника (крім вогнебезпечних) необхідно обережно прогріти пробірку у верхній частині полум'я, а потім продовжувати нагрівання, не торкаючись дном пробірки до гнота спиртівки, щоб пробірка не тріснула.

24. Під час проведення усіх операцій з кислотами і лугами обов'язково застосовуйте засоби індивідуального захисту (гумові рукавиці, захисні окуляри тощо).

25. У разі виявлення несправностей у роботі обладнання (приладах, установках), електромережі, водопроводу тощо необхідно припинити роботу і повідомити керівника.

26. Додержуйтеся правил особистої гігієни. Під час роботи в кабінеті хімії не пийте воду і не вживайте їжу.

Вимоги безпеки праці після закінчення роботи

1. Прибирання робочих місць після закінчення практичних занять виконуйте за вказівкою керівника.

2. Не виливайте в каналізацію залишки кислот, лугів, органічних та інших розчинів. Зливайте їх у банки і склянки, спеціально призначені для цього.

3. Після закінчення роботи помийте руки з милом, зніміть халат і повісьте його в шафу, призначену для зберігання спецодягу.

Вимоги безпеки в екстрених ситуаціях

1. У випадку, коли розбився прилад, склянка з агресивною рідиною, розлита значна кількість органічних розчинників (більш ніж 0,05 л) і починають виділятися отруйні гази та пара, треба негайно вивести всіх учнів з приміщення і після цього приступити

до ліквідації наслідків, користуючись засобами індивідуального захисту (халат, гумові рукавиці, респіратори, протигази):

- загасити в приміщенні всі пальники і вимкнути всі електричні прилади;

- відчинити вікна або кватирки і зачинити двері;

- розливу рідину засипати піском або тирсою і за допомогою дерев'яного совка або двох дерев'яних дощочок зібрати в тару;

- провітрювання приміщення припинити тільки тоді, коли повністю зникне запах розливої речовини або газу.

2. У разі травмування (поранення, опіки тощо) або при недомаганнях повідомте майстра виробничого навчання.

У випадку необережного поводження з лугами слід негайно змити їх залишки зі шкіри водою або слабким розчином борної кислоти, у разі потрапляння на шкіру кислоти – слабким розчином питної соди.

У разі потрапляння в очі будь-якої речовини негайно промийте їх великою кількістю води, після цього у разі потрапляння в очі кислоти накладіть ватний тампон, змочений розчином натрій гідрогенкарбонату з масовою часткою 3%, у разі потрапляння лугу – промийте додатково розчином борної кислоти з масовою часткою 2% (1 чайна ложка борної кислоти на склянку води).

Після заключного промивання чистою водою під повіки слід ввести 2-3 краплі натрій альбуциду з масовою часткою розчиненої речовини 30%.

3. У разі виникнення загоряння необхідно:

- вивести учнів з приміщення;

- повідомити пожежну охорону;

- зачинити вікна і двері, щоб вогонь не поширювався до сусідніх приміщень;

- вимкнути електромережу;

- приступити до ліквідації осередку вогню, при цьому легкозаймисті та горючі рідини і електропроводку слід гасити піском, вогнетривким покривалом, порошковим вогнегасником;

- знеструмлену електропроводку можна гасити водою або будь-якими наявними вогнегасниками.

1.5. Загальні правила виконання кількісних визначень

Кожний студент повинен добре знати, пам'ятати і дотримуватись правил виконання всіх тих кількісних визначень, які проводяться в лабораторії кількісного аналізу.

1. Кількісний аналіз вимагає дуже великої уваги з боку працюючих до дрібниць, до деталей окремих процесів. Робота в лабораторії кількісного аналізу потребує великої охайності в операціях, оскільки втрата під час проведення аналізу навіть кількох крапель розчину, який аналізують, веде до одержання неправильних результатів. *Охайність* – це точне виконання всіх методик кількісного аналізу, тому необхідно чітко уявляти собі мету кожної вимоги методики.

2. Робоче місце аналітика – це лабораторний стіл, усі прилади і хімічний посуд, які стоять на ньому, повинні бути готовими до роботи та чистими. Весь скляний посуд перед використанням добре миють миючими засобами, наприклад, хромовою сумішшю, розчинами «пральної соди», натрій ортофосфату (V), господарчого мила чи гірчицею, а сильно забруднений посуд – з використанням концентрованих кислот і лугів, сильних окисників і відновників, наприклад, коричневий наліт на стінках посуду після тривалого зберігання в ньому розчину калій перманганату(VII) легко змивається розчином хлоридної кислоти – HCl з масовою часткою гідроген хлориду – HCl 20 %.

Звичайні миючі засоби зберігають у великих керамічних кувалдах або у скляних кристалізаторах біля раковини.

Ретельно вимитий посуд споліскують спочатку водопровідною водою, а потім – дистильованою водою. В середині нього не повинно бути жиру. Вода повинна змочувати всю внутрішню поверхню посуду, а не залишатися краплями на окремих місцях. Зовнішня поверхня посуду повинна бути витерта насухо чистим рушником, але до внутрішньої поверхні не можна торкатися, її майже завжди можна залишати мокрою.

Після використання лабораторний посуд зразу ж миють і ставлять на відповідне місце.

3. Перед початком роботи перевіряють точність усіх вимірювальних приладів.

4. Наважку (г) сухого або об'єм (см³) рідкого реактиву розраховують за відповідними формулами. Для сухих реактивів

беруть до уваги наявність кристалізаційної води, для рідин – густину. Щоб швидше розчинити, сухі реактиви до зважування подрібнюють у керамічній ступці. Гігроскопічні реактиви не подрібнюють, а розчиняють, подробивши лише великі шматки.

Наважку для аналізу беруть тільки з повітряно-сухої середньої проби і зважують на аналітичних терезах з точністю до $\pm 0,0001$ г, при необхідності повторного зважування користуються тими ж самими терезами і гирками.

5. Для розчинення наважки підбирають такий розчинник, у якому вона повністю розчиняється. Якщо розчинник вода, то користуються дистильованою водою, яку використовують, якщо необхідно, під час виконання всіх операцій аналізу. Наважку реактивів розчиняють у хімічних стаканах, колбах, доливаючи спочатку невеликий об'єм (менше 1/2) розчинника. Швидкість розчинення збільшують, перемішуючи розчин колоподібними рухами посуду або скляною паличкою, не торкаючись стінок посуду. Іноді розчиняють під час нагрівання. Після повного розчинення і охолодження доливають розчинник до необхідного об'єму.

Хімічні стакани. У гравіметричних методах аналізу використовують хімічні стакани різної місткості. Для осадження кристалічних осадів звичайно використовують стакани з носиком місткістю 200-250 см³, для осадження аморфних осадів – стакани місткістю 100-150 см³. При однаковій місткості стакани можуть мати різну висоту, краще використовувати більш низькі стакани, оскільки їх дно легше очищати від осаду.

Розчинення легких, отруйних речовин, а також розбавлення концентрованих розчинів кислот та лугів проводять у витяжній шафі.

Лійки, які використовують для фільтрування, можуть бути різного діаметра, залежно від маси осаду, який відокремлюють: вони повинні мати нахил стінок 60° і видовжений косо зрізаний кінець, внутрішній діаметр якого у верхній частині менший, ніж у нижній, завдяки чому збільшується швидкість фільтрування і промивання осаду.

Точну наважку речовини, яку розчиняють, через лійку вносять у колбу. Лійку старанно промивають дистильованою водою, наливаючи в колбу 1/3 місткості її, і виконують розчинення. У разі

необхідності воду доливають. Після повного розчинення речовини колбу заповнюють водою на 0,5 см нижче риски, а потім – до риски. Розчинення реактиву в мірній колбі проводять так, що останню порцію розчинника додають обережно краплями, користуючись крапельною піпеткою, доводячи рівень рідини до необхідного об'єму, при цьому нижній край меніска повинен збігатися з коловою рисою на довгій шийці колби. (У забарвлених розчинах з рисою на шийці колби збігається верхній край меніска).

Колба під час заповнення повинна стояти вертикально, спостереження за рівнем розчину в колбі ведуть у горизонтальній площині з рисою колби. Якщо треба, внутрішню поверхню горловини колби протирають смужкою фільтрувального паперу (не торкаючись рідини) і закривають щільно пробкою. Вміст колби перемішують, перевертаючи її горловиною вниз у вихідне положення. Таку операцію повторюють не менше 10-12 разів.

6. Перед початком роботи необхідно уважно прочитати хід аналізу і переконатися в повному розумінні всіх його деталей, перевірити наявність на робочому столі всіх необхідних реактивів та посуду. Реактиви приливати строго в тій послідовності, яка вимагається методикою визначення, дотримуватися також строгої послідовності операцій. Ніколи не треба поспішати під час виконання тієї чи іншої операції, поспішність веде до ще більшої витрати часу, оскільки аналіз, який виконується поспішно, звичайно, доводиться починати спочатку.

Якщо під час проведення аналізу допущена яка-небудь помилка або втрата речовини, то аналіз у будь-якому випадку треба негайно зупинити і повторити все спочатку.

7. Під час проведення аналізу колби, стакани, чашки, тиглі, бюкси тощо повинні бути прикритими, щоб у них не попали пил, бруд або іржа із залізних штативів.

Тиглі. Керамічні (порцелянові) тиглі використовують для високотемпературного прожарювання осадів. Керамічні тиглі можна нагрівати до температури не вище 1200° С. При роботі з кількома тиглями їх нумерують спеціальною вогнестійкою фарбою або концентрованим розчином ферум(III) хлориду – FeCl₃, після нанесення надпису тиглі прожарюють у муфельній печі. Крім керамічних тиглів, у гравіметричних методах аналізу для високотемпературного сплавлення і прожарювання використовують

металеві (платинові, золоті, срібні, нікелеві, сталеві), кварцові та інші. До закінчення всіх операцій (зважування, прожарювання) тиглі не можна брати руками, їх беруть лише за допомогою металевих тигельних щипців.

Керамічні тиглі очищають механічним шляхом від забруднень і протирають фільтрувальним папером. При значних забрудненнях тиглі промивають розчином хлоридної кислоти – HCl (1:1) і не менше 10-12 разів споліскують дистильованою водою.

8. На склянки з рідкими реактивами для захисту від бруду, пилу, нальоту на них амонійних солей бажано надягати маленькі стаканчики або спеціальні ковпачки.

9. Під час роботи в лабораторії кількісного аналізу не повинно бути ніяких втрат часу. Якщо одне визначення затримується, то зразу ж треба почати інше. У той час, коли, наприклад, тиглі охолоджуються в ексикаторі, можна брати наважки для іншого аналізу тощо.

10. Всі результати зважувань, обчислень і спостережень під час виконання аналізу негайно записують у лабораторний журнал. Кожне визначення необхідно записувати в журнал у певному порядку, нічого не пропускаючи.

11. З метою встановлення точності результатів аналізу і погрішності визначення, результати аналізу правильно обробляють.

1.6. Правила ведення лабораторного журналу

Повний і своєчасний запис ходу і результатів аналізу має вирішальне значення в кількісному аналізі. Нижче наводяться загальні рекомендації з ведення лабораторного журналу.

1. Для журналу рекомендується брати загальний зошит, у якому всі сторінки обов'язково пронумеровані. Результати всіх вимірювань чи інших операцій записують у журнал, використовуючи праві сторінки, а ліві сторінки залишають для обчислень. Категорично забороняється робити будь-які записи на окремих листках паперу.

2. У журналі обов'язково вказується дата виконання експерименту і назва роботи. Коротко описується хід роботи.

3. Результати визначень зводяться в таблиці, в яких повинні бути вказані одержані результати і вихідні та довідкові величини. Графіки повинні бути побудовані на міліметровому папері з

точними позначеннями величин на осях координат із вказівкою їх одиниць вимірювання; графіки мають заголовок, проставляється дата експерименту і вклеюються в журнал.

4. Перед таблицею вказують тип і марку приладу, на якому проводились виміри, умови досліду (наприклад, довжина хвилі, сила струму).

5. Всі записи необхідно зразу записувати в журнал, ніколи не треба надіятись на пам'ять. Не можна нічого витирати і виправляти в журналі: якщо допущена помилка в цифрі чи у слові, то необхідно закреслити і написати виправлення над закресленим або поруч із ним. Тут же треба пояснити причину виправлення («неправильний розрахунок», «повторний результат», «помилка зважування»).

Якщо неправильним виявився великий матеріал, то не треба виривати сторінки з журналу, досить перекреслити їх по діагоналі, вказавши причину перекреслення.

6. В кінці кожної експериментальної роботи приводять одержаний результат вимірювань зі вказівкою погрішності, яку розраховують за правилами статистичної обробки одержаних даних.

7. Кожну сторінку вимірювань супроводжують коротким висновком про те, що досягнуто, що треба повторити, що треба виміряти під час проведення наступних експериментів.

1.7. Хімічні реактиви і правила роботи з ними

У кількісному аналізі необхідно використовувати за певних умов більш чисті реактиви. Залежно від кількості домішок вітчизняні реактиви поділяють на хімічно чисті «х.ч.» – містять не більше 0,05% домішок, чисті для аналізу «ч.д.а.» – не більше 0,1% домішок, чисті «ч.» – 1,0-0,1%, очищені «оч.» і технічні «т.». Останні десятиріччя поширені реактиви особливої чистоти «ос.ч.» і вищого очищення «в.оч.». Допустимий вміст домішок встановлюється Державним стандартом і вказується на етикетці.

Зарубіжні реактиви мають дещо інше маркування: найкращими з них є чисті для аналізу (p. a.– pure for analyse), на другому місці – хімічно чисті (с.р.– chemically pure).

Не слід застосовувати невідомі або сумнівні реактиви. Під час роботи необхідно використовувати реактиви саме тієї марки, яка вказана у методиці. Одну й ту ж серію визначень, включаючи і

градування, необхідно виконувати з реактивом однієї і тієї ж партії (номер партії вказаний на етикетці).

Тверді реактиви беруть із банки керамічним або скляним шпателем. Металевий шпатель використовувати не можна. Реактив, який розсипали на стіл, не можна висипати назад у банку. Зважувати тверді реактиви можна лише в сухому стаканчику (бюксі) або на годинниковому склі. Відібрану порцію реактиву необхідно пересипати в чистий і висушений стакан або бюкс, зберігати сухі реактиви в папері ні в якому випадку не можна.

Рідкі реактиви зберігають у склянках з пробкою (краще скляною) і чіткою етикеткою зі вказаною назвою реактиву, його формули, концентрації і дати виготовлення. Застосування коркових і гумових пробок небажане. У крайньому випадку гумові пробки перед використанням треба прокип'ятити у дистильованій воді.

Розчини амоніаку і лугів не рекомендується зберігати у скляному посуді, так як вони забруднюються речовинами, які переходять у розчин зі скла, – сполуками натрію, кальцію, силікатної кислоти та іншими речовинами.

Всі розчини слід готувати на дистильованій воді, а під час визначення мікродомішок і при роботі з особливо чистими речовинами користуватися тільки двічі перегнаною водою – бідистиллятом.

На якість дистильованої води необхідно звертати особливу увагу. Час від часу її чистоту необхідно контролювати, визначаючи електричну провідність або випарюючи 1 дм³ води у платиновій чашці.

Дистильовану воду одержують шляхом очищення водопровідної води від більшої частини розчинених у ній солей. Зазвичай для цієї мети використовують виготовлені заводським способом лабораторні установки – дистиллятори. В окремих випадках, коли потрібна особливо чиста вода, дистиллят ще раз переганяють в установках, зібраних з хімічно стійкого (краще кварцового) скла. Цілком задовільну за якістью воду одержують також за допомогою йонообмінних колонок, які випускає промисловість.

Контрольні запитання

1. Предмет кількісного аналізу.
2. Завдання і методи кількісного аналізу.
3. Хімічні методи кількісного аналізу.
4. Фізичні і фізико-хімічні методи кількісного аналізу.
5. Класифікація хімічних методів аналізу.
7. Основні умови кількісного аналізу.
8. Погрішності в кількісному аналізі.
9. Причини погрішностей у кількісному аналізі.
10. Статистична обробка результатів кількісного аналізу.
11. Точність в обчисленнях.
12. Марки хімічних реактивів, які використовують під час проведення кількісного аналізу.
13. Правила зберігання хімічних реактивів за лабораторних умов.
14. Основні правила ведення лабораторного журналу з кількісного аналізу.
15. Правила техніки безпеки роботи в лабораторії кількісного аналізу.

РОЗДІЛ 2. ГРАВИМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

2.1. Загальна характеристика методу

Гравіметричним (ваговим) аналізом називають метод кількісного хімічного аналізу, заснований на точному вимірюванні маси визначуваної речовини. Це може бути маса компонента, який виділяється в елементному вигляді або у вигляді малорозчинної сполуки, або маса залишку після виділення визначуваного компонента. За допомогою гравіметричного аналізу визначають масу або концентрацію багатьох речовин: металів, неметалів, складових часток сплавів, руд, природних і промислових об'єктів.

Гравіметричний метод аналізу дозволяє визначити вміст речовини з точністю до 0,01-0,005%, але цей метод потребує багато часу і праці.

Гравіметричні методи аналізу діляться на три групи: методи виділення, відгонки і осадження.

У *методах виділення* компонент, який визначають, виділяють у вільному стані і зважують на аналітичних терезах.

У *методах відгонки* елемент або компонент, який визначають,

переводять за допомогою будь-якого реактиву у летку речовину, потім її відганяють і поглинають. За збільшенням маси поглинача визначають кількість визначуваного компонента. Це прямий метод відгонки.

У *непрямих методах відгонки* компонент, що визначають, відганяють, а його масу знаходять як різницю між масами речовини до і після відгонки.

У *методах осадження* наважку визначуваної речовини переводять у розчин, потім визначуваний елемент осаджують у вигляді малорозчинної сполуки. Осад відокремлюють від розчину фільтруванням, потім його промивають, висушують, прожарюють, охолоджують і зважують. Виходячи з маси осаду, одержаної після прожарювання, обраховують масу визначуваного елемента і його масову частку у аналізуючій речовині.

З усіх перерахованих операцій найбільш важливою є операція осадження. Для осадження кристалічних і аморфних осадів рекомендують брати півторакратний надлишок осаджувача і створювати умови, за яких буде досягнуте повне осадження визначуваного компонента. Залишкова концентрація визначуваного компонента у розчині не повинна перевищувати 10^{-6} моль/л або 10^{-4} г/л – межа чутливості аналітичних терезів. Найкращим осаджувачем є такий, який утворює найменш розчинну сполуку. Бажано, щоб він був леткою речовиною, тоді залишки його в осаді будуть видалятися при прожарюванні. Окрім того, осаджувач повинен реагувати тільки з йонами, які осаджують, і не реагувати з іншими, тобто бути специфічним. Специфічність реакції досягають умовами проведення цієї реакції: певною кислотністю та введенням маскуючих речовин, які зв'язують йони, що заважають визначенню.

У гравіметричному аналізі розрізняють *форму осадження* та *гравіметричну форму осаду*. Та форма, у вигляді якої переводять визначуваний компонент в осад, називається формою осадження, а форма сполуки, яку отримують після прожарювання осаду – гравіметричною (ваговою).

Форма осадження і гравіметрична форма повинні задовольняти ряду вимог.

Сполука, що є формою осадження, повинна бути малорозчинною, що необхідно для повного осадження визначуваного елемента. Бажано, щоб структура осаду давала

можливість з достатньою швидкістю вести фільтрування і відмивання його від домішок. Цій вимозі відповідають крупнокристалічні осади. При прожарюванні форма осадження повинна легко і повністю перетворюватись у гравіметричну форму.

Гравіметрична форма повинна задовольняти наступним вимогам: склад її повинен відповідати певній хімічній формулі, вона повинна бути стійкою до зовнішнього середовища, не реагувати і не адсорбувати вологи та карбон (IV) оксиду з повітря. Бажано, щоб частка визначуваного компонента у гравіметричній формі була якомога меншою. При цьому похибка визначення буде також меншою.

Важливим параметром гравіметричного аналізу є маса наважки аналізуючої речовини. Її маса залежить від методу аналізу і характеру осаду. Вона не може бути дуже великою або малою. У першому випадку буде велика кількість осаду, промити який буде дуже важко. Якщо ж наважка занадто мала, то буде велика похибка при зважуванні і під час виконання інших операцій аналізу.

Дослідним шляхом визначили, що раціональною наважкою аналізуючої речовини буде така, з якої отримують приблизно 0,5 г гравіметричної форми, якщо форма осадження є кристалічним осадом і 0,1-0,3 г гравіметричної форми, якщо форма осадження є аморфним осадом. Обчислити масу наважки аналізуючої речовини можна, користуючись наступними формулами:

- форма осадження є кристалічним осадом

$$m_{\text{нав}} = \frac{0,5 \cdot m \cdot M_{\text{виз.р.}}}{n \cdot M_{\text{гр.ф.}}},$$

- форма осадження є аморфним осадом

$$m_{\text{нав}} = \frac{0,1 \cdot m \cdot M_{\text{виз.р.}}}{n \cdot M_{\text{гр.ф.}}},$$

де $M_{\text{виз.р.}}$ – молярна маса речовини, яку визначають, г/моль;

$M_{\text{гр.ф}}$ – молярна маса гравіметричної форми, г/моль;

m і n – коефіцієнти, г;

0,5 і 0,1 – раціональні наважки речовини, залежно від характеру осаду форми осадження.

Якщо речовина, яку аналізують, крім визначуваної, містить ще домішки інших речовин, то наважку аналізуючої речовини розраховують за формулами:

$$m_{\text{аналіз.}(X)} = \frac{0,5 \cdot F \cdot 100}{W_{(\%) (X) \text{визн.}}} \text{ (для кристалічних осадів),}$$

$$m_{\text{аналіз.}(X)} = \frac{0,1 \cdot F \cdot 100}{W_{(\%) (X) \text{визн.}}} \text{ (для аморфних осадів),}$$

де $W_{(\%) (X) \text{визн.}}$ – приблизна масова частка (у %) визначуваної речовини у пробі, яку аналізують.

Якщо речовина, яку аналізують, – рідина, то розрахунок необхідного об'єму (см^3) ведуть за формулами:

$$V_{\text{аналіз.}(X)} = \frac{0,5 \cdot F \cdot 100}{P_{\text{аналіз.}(X)} \cdot W_{(\%) (X) \text{визн.}}},$$

$$V_{\text{аналіз.}(X)} = \frac{0,1 \cdot F \cdot 100}{P_{\text{аналіз.}(X)} \cdot W_{(\%) (X) \text{визн.}}},$$

де $P_{\text{аналіз.}(X)}$ – густина рідини, яку аналізують, $\text{г}/\text{см}^3$;

$W_{(\%) (X) \text{визн.}}$ – приблизна масова частка (у %) речовини, яку визначають, у рідині, що аналізують.

Рівняння для обчислення вмісту аналізуючої речовини мають такий вигляд:

$$m_{(r)} = F \cdot m_{\text{нав.}}$$

$$W_{(\%)} = \frac{m_{\text{гр.ф.}} \cdot F \cdot 100}{m_{\text{нав.}}},$$

де $m_{\text{гр.ф.}}$ – маса гравіметричної форми, г;

$m_{\text{нав.}}$ – маса наважки, г;

F – аналітичний множник (фактор перерахунку).

Аналітичний множник або фактор перерахунку – це відношення молярної (атомної) маси визначуваної речовини до молярної маси сполуки, яка є гравіметричною формою. Молярні (атомні) маси речовин беруться з такими коефіцієнтами, щоб вони були еквівалентні одна одній, тобто, щоб вони містили однакову кількість атомів визначуваного елемента.

$$F = \frac{m \cdot M_{\text{виз.р.}}}{n \cdot M_{\text{гр.ф.}}},$$

де $M_{\text{виз.р.}}$ – молярна маса визначуваної речовини, $\text{г}/\text{моль}$;

$M_{\text{гр.ф.}}$ – молярна маса гравіметричної форми, $\text{г}/\text{моль}$;

m і n – відповідні коефіцієнти.

2.2. Основні операції гравіметричного аналізу та послідовність їх виконання методом осадження

1. Відбір аналітичної середньої проби.
2. Вибір осаджувача.
3. Розрахунок наважки аналізуючої речовини.
4. Взяття наважки аналізуючої речовини.
5. Переведення наважки аналізуючої речовини у розчин.
6. Розрахунок наважки, взяття і приготування розчину осаджувача.
7. Підготовка розчинів аналізуючої речовини і осаджувача до осадження.
8. Осадження – отримання осаджуючої форми аналізуючої речовини.
9. «Дозрівання» осаду.
10. Вибір промивної рідини.
11. Відокремлення осаду від маточного розчину (декантація, промивання осаду, фільтрування).
12. Одержання гравіметричної форми:
 - а) висушування без нагрівання;
 - б) висушування при слабкому нагріванні;
 - в) висушування, озолення і прожарювання.
13. Зберігання і зважування осаду.
14. Розрахунки.
15. Перевірка точності визначення.

Гравіметричний аналіз методом осадження можна виконувати методом окремих наважок і методом піпеткування. У першому випадку наважку, необхідну для одного визначення, розчиняють у певному об'ємі розчинника і виконують осадження. У другому – наважку розчиняють у мірній колбі і для аналізу беруть аліквотну частину.

Відбір аналітичної (середньої) проби. Прийоми і порядок відбору проб регламентуються державними стандартами. *Проба* – це частина аналізованого матеріалу, яка правильно відображає його хімічний склад. У пробі розрізняють визначувану речовину і основу. Визначуваних речовин у пробі може бути кілька. Наприклад, у сталі визначають Ферум, Хром, Манган, Сульфур, Карбон тощо. Відбір проби є однією з найважливіших стадій аналітичного процесу.

Види проб: 1) первинна (генеральна); 2) лабораторна (паспортна); 3) аналітична.

Попередньо відбирають первинну пробу, яку відбирають на першому етапі від великої маси матеріалу і зменшують до розмірів лабораторної, наприклад, квартуванням (Рис.2.1). Для цього первинну пробу подрібнюють, перемішують і розкладають рівним шаром у вигляді квадрату. Потім квадрат ділять по діагоналі на чотири частини, дві протилежно розміщені частини відкидають, а дві інші знову перемішують і квартують до одержування необхідної маси лабораторної проби. Маса лабораторної проби залежить від вмісту визначуваної речовини і чутливості методики аналізу. Чим чутливіша методика аналізу, тим менша маса лабораторної проби.

Підготувавши лабораторну пробу для проведення окремих аналізів, з неї відбирають аналітичні проби, які зважують, тобто беруть наважки речовини для аналізу.

Отже, лабораторну пробу одержують при зменшенні первинної проби до маси, необхідної для проведення повністю всього аналізу, а аналітичну пробу відбирають від лабораторної для проведення окремого визначення.

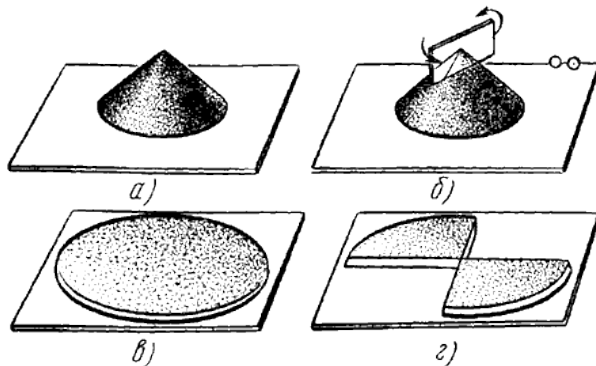


Рис.2.1. Схема скорочення проби квартуванням

Перед відбором генеральної проби визначають її представництво.

Представництво проби – це відповідність складу проби середньому складу аналізуючого матеріалу. Якщо досліджуваний матеріал неоднорідний, одержанню представницької проби приділяють велику увагу, щоб результати аналізу відповідали дійсному складу матеріалу. Результат аналізу може бути

правильним лише тоді, коли проба досить представницька, тобто точно відображає склад матеріалу, з якого вона відібрана.

Методи відбору представницької проби залежать від характеру матеріалу. Так, якщо досліджується рідина, що знаходиться у великій ємкості, то перед взяттям проби досить її перемішати. При відборі проби з кількох ємкостей рідину в кожній з них перемішують, відбирають з кожної ємкості однакові об'єми рідини і змішують їх. Якщо рідкі матеріали розфасовані (наприклад, у склянки, флакони, ампули), то з певного числа упаковок кожної серії відбирають по кілька упаковок, вміст яких достатній для проведення трьох контрольних і трьох арбітражних аналізів (у випадку перевірки серійної заводської продукції). Склянки відкривають і рідини змішують. Рідини з осадом перед взяттям проб ретельно перемішують, щоб осад рівномірно розподілювався у всьому об'ємі рідини, і швидко відбирають пробу. Для відбору проб рідин використовують спеціальні пробовідбірники, які занурюють на певну глибину і захоплюють ними порції рідини.

Проби в'язких матеріалів відбирають після старанного перемішування з верхньої, середньої і нижньої частин маси. Проби твердих і сипких матеріалів відбирають з різних місць упаковки так, щоб були захоплені зовнішні і внутрішні шари матеріалу, які можуть відрізнятись складом внаслідок звітрювання, зволоження тощо.

Відібрана середня проба речовини зберігається в герметично закритій тарі, звідки, у міру потреби береться необхідна для аналізу кількість речовини.

Підготовка проби до аналізу. Головна операція цієї стадії – розчинення, суть якого полягає в обробці твердої речовини підібраним неорганічним (вода, кислота, луг) чи органічним розчинником. Заважаючий вплив сторонніх йонів усувають маскуванням або відокремленням.

Вибір осаджувача. Осаджувач беруть таким, щоб він із компонентом, який кількісно визначають, утворював осад з найменшим значенням добутку розчинності. Форма цього осаду зручна для аналізу, осаджувач специфічний і легкий при прожарюванні. Таким чином, вибір осаджувача ведуть за значенням розчинності утвореної форми осадження, зручної для аналізу, та щоб осаджувач був легкий при прожарюванні.

У тих випадках, коли необхідно відокремити один йон від інших, то критерієм вибору осаджувача і умов проведення реакції є вибірковість осадження цього йона вибраним реактивом і відсутність співосадження інших йонів.

З метою повнішого осадження вводять надлишок осаджувача.

Для розрахунку наважки важливо знати:

- приблизну масову частку або вміст (у %) речовини, яку визначають у досліджуваній пробі;
- форму одержаного осаду (кристалічна чи аморфна);
- масу гравіметричної форми визначуваної речовини.

У практиці гравіметричного аналізу використовують кристалічні і аморфні осадки, осадження і утворення яких залежить від умов перебігу реакції (таблиця 2.1).

Таблиця 2.1

Умови осадження за М.О. Тананасєвим

Складові умов осадження	Тип осаду	
	*Кристалічний	Аморфний
Наважка n ($f_{\text{екв}}(X)X$),	0,01	0,005
Об'єм розчинника, см ³	80-120	10
Об'єм осаджувача, см ³	50	2-5
Кількість осаджувача	Стехіометричний або півтора кратний надлишок	Півтора кратний надлишок
Температура, °С	100	100
Швидкість осадження	Повільне осадження (мала швидкість)	Швидке осадження (велика швидкість)

*Маса 1 моль речовини еквівалента для більшості речовин, які мають значення в аналізі, дорівнює від 20 до 100 г (приблизно). Отже, наважка дорівнює 0,2-1,0 г.

Щоб погрішність була не більше ніж 0,01% (або менше), необхідно брати для кількісного аналізу близько 0,01 моль речовини еквівалента.

Інший спосіб розрахунків наважки аналізуючої речовини, яку аналізують.

Для кристалічних осадків маса гравіметричної форми повинна бути близько 0,5 г, а для аморфних – 0,1 г. Тоді наважку сухої речовини, яку визначають ($m_{\text{визн.}}(x)$) за умови, що речовина хімічно чиста, для одного визначення розраховують за формулою:

$$m_{\text{визн.}}(x) = 0,5F \quad \text{або} \quad m_{\text{визн.}}(x) = 0,1F?$$

де 0,5 – передбачена маса гравіметричної форми для випадку кристалічних, а 0,1 – аморфних осадів.

F – аналітичний (гравіметричний) фактор або множник.

Задача 1. Обчислити аналітичний множник при визначенні вмісту елемента Магнію у вигляді магній дифосфату (V) – $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Дано:



$$F(2Mg / \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) - ?$$

Розв'язування

1) Який аналітичний множник при визначенні елемента Магнію у вигляді магній дифосфату(V)?

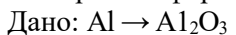


$$\frac{24,31 \text{ г/моль}}{(24,31 \times 2) \text{ г}} \quad \frac{222,55 \text{ г/моль}}{222,55 \text{ г}}$$

$$F(2Mg / \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) = (2 \cdot 24,31) \text{ г} / 222,55 \text{ г} = 0,5885$$

Відповідь: 0,5885.

Задача 2. Розрахувати аналітичний множник перерахунку гравіметричної форми диалюміній триоксиду на елемент Алюміній.



$$F(2\text{Al} / \text{Al}_2\text{O}_3) - ?$$

Розв'язування

1) Який аналітичний множник перерахунку?



$$F(2\text{Al} / \text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{2M(\text{Al})}{M(\text{Al}_2\text{O}_3)} = \frac{26,98152 / \text{моль} \cdot 2 \text{ моль}}{101,9612 / \text{моль} \cdot 1 \text{ моль}} = 0,5293$$

Відповідь: 0,5293.

Способи взяття наважки

Спочатку зважують порожній бюкс (Рис. 2.2), після чого беруть у нього необхідну масу речовини, яку аналізують, і зважують бюкс з речовиною. Речовину обережно кількісно переносять у стакан або колбу, в яких розчинятимуть наважку, змиваючи туди ж залишки речовини з бюкса струменем води з промивалки. Різниця між масою бюкса з речовиною і масою порожнього бюкса є величина взятої наважки.



Рис.2.2. Бюкси

Взяття наважки (у посуді, наприклад, у металевому або скляному бюксі, стаканчику з кришкою, човнику, чашці, годинниковому скельці тощо).

Зважують порожній бюкс. Потім зважують його з речовиною. Після цього речовину обережно переносять у стакан або колбу і бюкс із залишками речовини знову зважують. Різниця між масою бюкса з речовиною і масою бюкса із залишками речовини дає наважку. *Цей спосіб відсипання* зручний, коли беруть кілька наважок однієї і тієї ж речовини. Тоді у бюкс поміщають стільки речовини, щоб її вистачило на всі наважки, беруть їх одну за одну, відсипаючи у приготовлені колби потрібні порції речовини, і за кожним разом зважують бюкс із залишками речовини.

Переведення наважки речовини, яку аналізують, у розчин. Переведення наважки у розчин ґрунтується на здатності речовини повністю розчинятися в одному з розчинників (у воді, кислотах, лугах, органічних розчинниках тощо) на холоді чи під час нагрівання.

Наважку розчиняють у хімічному стакані, куди поміщають скляну паличку з гумовим наконечником так, щоб наконечник був зовні. В подальшому при проведенні роботи гумовий наконечник використовують для зняття осаду зі стінок і дна стакану.

Розрахунок, взяття і приготування розчину речовини осаджувача. Розрахунок осаджувача ведуть із врахуванням:

- а) наважки речовини, яку визначають;
- б) агрегатного стану осаджувача (суха речовина чи розчин);
- в) стехіометрії взаємодії з аналізуючою речовиною;
- г) форми осадження (Дивись таблиця 2.1).

Наважку сухого осаджувача ($m_{\text{осадж.}}(X)$, г, «х.ч.» завжди) розраховують за формулою:

$$m_{\text{осадж.}}(X) = 1,5m_{\text{визн.}}(X) \cdot M_{\text{осадж.}}(X) \cdot a : M_{\text{визн.}}(X) \cdot b,$$

де 1,5 – коефіцієнт, який визначає надлишок осаджувача;

a і b – стехіометричні коефіцієнти речовини, яку визначають, і її гравіметричної форми.

Якщо осаджувач – рідина, то об'єм (см^3) розраховують за формулою.

$$V_{\text{осадж.}}(X) = \frac{m_{\text{осадж.}}(X) \cdot 100}{P_{\text{осадж.}} \cdot W^{(\%)(X)}_{\text{осадж.}}},$$

де $W^{(\%)(X)}_{\text{осадж.}}$ – масова частка (у %) осаджувача в рідині.

Підготовка розчинів досліджуваної речовини і осаджувача до осадження (визначається природою форми осадження і вказується у методичних вказівках до виконання роботи).

Одержання форми осадження аналізуючої речовини

Найзручніші для кількісного аналізу крупнокристалічні і щільні аморфні осадки, оскільки вони легко фільтруються, промиваються і менше співосаджують домішки. Умови одержання таких осадків показані в таблиці 2.1. Щоб осад був чистим, завжди вибирають певний порядок і швидкість додавання розчинів. Зокрема, для одержання осаду без сторонніх катіонів осадження ведуть так, щоб більша частина осаду утворилась у присутності надлишку катіона, який осаджують. Щоб позбутися домішок сторонніх аніонів, осадження ведуть у присутності надлишку аніона, який осаджують.

Дозрівання осаду. Кристалічні осадки відфільтровують тільки після повного охолодження розчину та дозрівання осаду (або старіння). Тому після осадження доцільно витримати розчин, в якому випав кристалічний осад у теплі протягом кількох годин, а потім вже повільно охолоджувати і фільтрувати.

Аморфні осадки, на відміну від кристалічних, не витримують після осадження, а одразу переносять на фільтр, фільтрують і промивають.

Для полегшення фільтрування аморфного осаду, після осадження з концентрованого розчину, останній розводять гарячою дистильованою водою до 100-150 см^3 . Осадження з концентрованих розчинів дозволяє одержати дуже щільні осадки, які добре відокремлюються фільтруванням.

Під час «дозрівання» осаду часточки збільшуються і одержуються чистіші осади. При цьому відбувається часткове звільнення осаду від захоплених ним з розчину сторонніх йонів. Така картина буде спостерігатися тоді, коли домішки з осадом хімічно не взаємодіють.

Вибір промивної рідини. Рідину для промивання осадів вибирають, виходячи із властивостей осаду. Найчастіше промивною рідиною використовують дистильовану воду, до якої додають невелику кількість речовин, які понижують розчинність осаду або перешкоджають його пептизації, але леткі – при прожарюванні. При визначенні катіонів, які осаджують у вигляді кристалічних осадів, промивання проводять розбавленим розчином амонійних солей, які мають з осадом спільний йон.

Аморфні осади, які легко пептизуються, промивають розбавленими розчинами електролітів, які перешкоджають пептизації. Краще промивати осад малими об'ємами багато разів, ніж два-три рази великим об'ємом промивної рідини.

Відокремлення осаду від маточного розчину. Розчин, який знаходиться в рівновазі з осадом, називається *маточним*. Для відокремлення осаду від маточного розчину використовують паперові беззолні фільтри, які майже не мають залишку після спалювання. Зазвичай, їх маса дуже мала, тому нею нехтують.

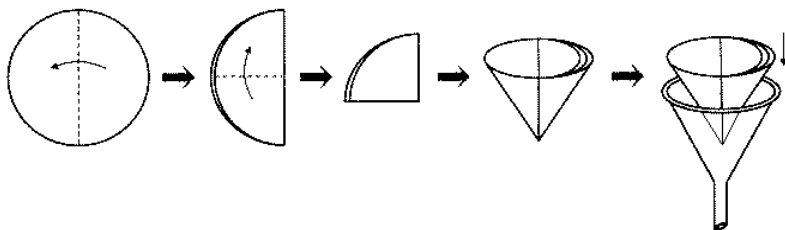


Рис.2.3. Порядок складання простого фільтра

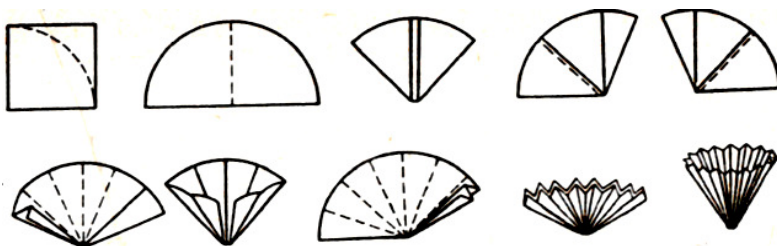


Рис. 2.4. Порядок складання складчастого фільтра

Паперовими фільтрами є: синя (зелена, блакитна) стрічка – баритова (для відокремлення дрібнокристалічних осадів), біла стрічка (для відокремлення крупнокристалічних осадів), рожева (чорна, червона) стрічка (для аморфних осадів).

Розмір фільтра повинен бути таким, щоб осад займав 1/3 ємності згорнутого фільтра. Край фільтра повинен бути на 5-7 мм нижче краю лійки. Паперові фільтри доцільно застосовувати для тих осадів, які будуть прожарювати за температури вище 500° С і не можна використовувати при фільтруванні концентрованих розчинів кислот або лугів.

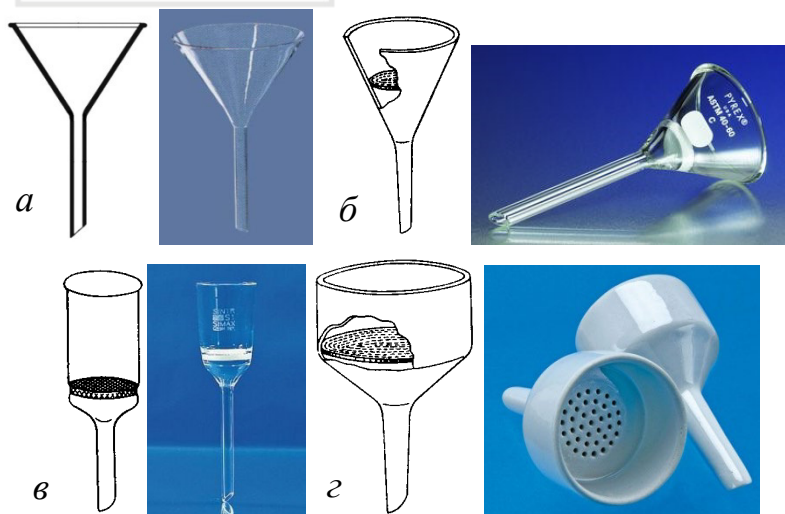


Рис. 2.5. Види лійок для фільтрування:
 а – лійка скляна лабораторна; б – лійка Хирша; в – пористий фільтр (фільтр Шотта); г – лійка Бюхнера

У багатьох випадках зручно використовувати скляні фільтри з пористого скла або фільтруючі тиглі. *Скляні фільтруючі тиглі* (фільтри Шотта) – це скляні тиглі із вплавленими фільтруючими пластинками з пресованого пористого скла. Їх застосовують для фільтрування з наступним висушуванням у сушильній шафі осадів, які розкладаються за високих температур, осадів, які одержуються дією органічних осаджувачів на метал-катиони, тощо.

Фільтруючі тиглі, виготовлені із плавленого кварцу, можна

використовувати за високих температур. За температури 1100° С використовують фільтруючі порцелянові тиглі.

Фільтруючі тиглі промивають підібраним розчинником і дистильованою водою з промивалки, відсмоктуючи промивну рідину за допомогою водострумного насосу.

При фільтруванні лійку з фільтром поміщають у кільце штатива так, щоб зрізаний кінець лійки торкався стінки стакану (Рис. 2.6).

Рідину на фільтр зливають по скляній паличці, якою перемішували у процесі осадження. Для цього, не перемішуючи осад, обережно виймають паличку із стакану і тримають її у нахиленому положенні над лійкою так, щоб нижній кінець палички близько підходив до щільної частини фільтра, але не торкався її (Рис. 2.6).



Рис. 2.6. Фільтрування

Правою рукою тримають стакан з рідиною і, торкаючись палички носиком стакану, обережно зливають рідину на фільтр, наповнюючи 2/3 його об'єму. Паличку за кожним разом опускають у стакан і чекають, поки вся рідина профільтрується, після чого знову наливають рідину на фільтр.

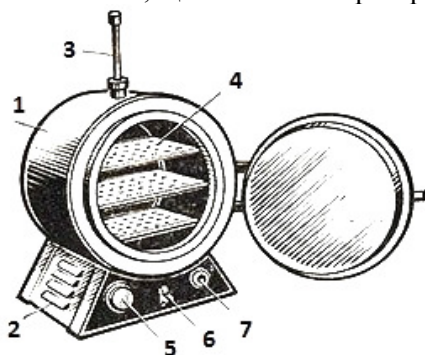
Після перенесення на фільтр всієї рідини над осадом проводять промивання осаду декантацією. Для цього до осаду доливають невеликий об'єм промивної рідини, перемішують, дають осаду осісти на дно стакану і обережно, не перемішуючи осад, зливають рідину з осаду по паличці на фільтр. Так виконують 4-6 разів. Після декантації осад кількісно переносять на фільтр. Тому осад перемішують з 8-10 см³ промивної рідини і зразу переносять по паличці на фільтр, для цього виконують кілька разів, поки весь осад кількісно перенесуть на фільтр. Часточки осаду, які пристали до стінок стакану, змивають струменем води чи промивної рідини з промивалки, а потім старанно витирають всю внутрішню поверхню стакану маленькими шматочками беззольного фільтра за допомогою скляної палички з гумовим наконечником. Для цього промивною рідиною обережно споліскують над стаканом паличку, на якій є залишки осаду, беруть маленький шматочок

беззольного фільтра і протирають ним паличку, знімаючи часточки осаду, і цей шматочок фільтра приєднують до осаду на фільтрі. Перевертають паличку і за допомогою гумового наконечника та невеликих порцій промивної рідини протирають дно і стінки стакану, звільняючи осад, який пристав до дна і стінок стакану.

Стакан і паличку споліскують промивною рідиною, зливаючи її на фільтр з осадом. Потім стакан і скляну паличку уважно розглядають на світлі і, якщо на них виявлені часточки осаду, операцію повторюють. Якщо весь осад перенесений на фільтр, то його промивають на фільтрі до повного видалення домішок. Для цього струмінь промивної рідини направляють у лійку, обводючи нею краї фільтра, осад обережно змивають вниз. Промивання фільтра починають з верхнього краю фільтрувального паперу.

Не можна переривати процес промивання осаду, оскільки залишений осад стає твердим, тріскається і промивається не повністю. Для перевірки повноти промивання осаду у пробірку або на годинникове скло беруть 1-2 краплі фільтрату з промивної рідини і виконують чутливу якісну реакцію одного з тих йонів, які повинні бути відмиті від осаду. Промивання осаду закінчують, якщо реакція перевірки негативна.

Одержання гравіметричної форми. Промитий осад висушують у сушильній шафі (Рис. 2.7) за температури близько 100°C , накривши лійку з осадом листком паперу, який у кількох місцях проколоти гострим кінцем скляної палички. Лійку з фільтром ставлять вертикально в отвір, який є в полиці сушильної шафи або в горло конічної колби, щоб лійка не перевернулася.



Умовні позначення:

- 1 – корпус;
- 2 – підставка;
- 3 – термометр;
- 4 – полички;
- 5 – сигнальна лампа;
- 6 – вимикач;
- 7 – ручка терморегулятора

Рис. 2.7. Сушильна шафа

Після висушування фільтр виймають із лійки, складають (як показано на Рис. 2.8), поміщають у тигель зі встановленою масою і проводять озолення (Рис. 2.8). (Масу тигля встановлюють завчасно, прожарюючи його в муфельній печі (Рис. 2.9) за тієї температури, за якої будуть прожарювати осад, після чого його охолоджують в ексикаторі).

Для озолення тигель з осадом поміщають у керамічний трикутник у похилому положенні над пальником, щоб забезпечити доступ кисню повітря. Полум'я пальника роблять таким, щоб при легкому нагріванні краєм полум'я папір фільтра тлів, а не згорав (Рис. 2.8).

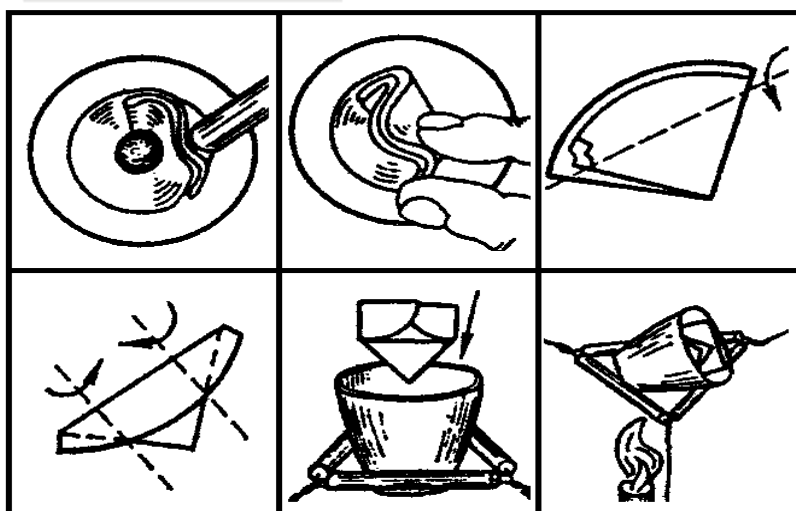


Рис. 2.8. Складання та обвуглювання фільтра з осадом

Після озолення осад прожарюють у муфельній печі до сталої маси. Температура, необхідна для отримання бажаного продукту, залежить від природи осаду. *Мета прожарювання:* видалення розчинника і летких електролітів, які осадились разом з осадом, розклад осаду з утворенням продуктів відомого складу.

Перше прожарювання тигля з осадом триває 40-45хв, друге – 20-25хв, третє – 10-15хв. Якщо отримані близькі результати маси тигля (різниця не повинна перевищувати 0,0004 г), то маса тигля вважається сталою. Під час роботи тигель повинен знаходитися в ексикаторі або на шальці терезів.

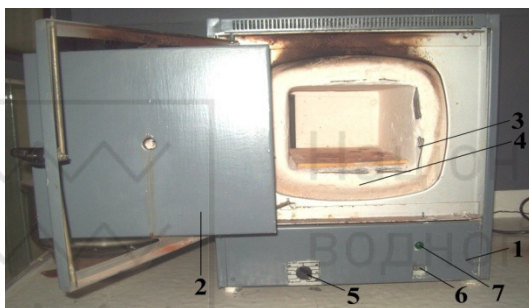


Рис. 2.9. Муфельна піч:

- 1 – металевий корпус; 2 – дверцята; 3 – нагрівний елемент;
 4 – керамічна муфель; 5 – регулятор температури; 6 – кнопка «МЕРЕЖА»;
 7 – сигнальна лампочка

Зберігання і зважування осаду. Прожарений осад охолоджують в ексикаторі (рис. 2.10) поруч з терезами і зважують. Ексикатор – це спеціальний посуд, який використовують для захисту предметів від поглинання вологи з повітря. Ексикатор використовують для охолодження тиглів (порожніх чи з прожареним осадом) при доведенні їх маси до сталого значення, а також для зберігання прожарених тиглів і висушування.

У нижній частині ексикатора знаходиться осушуюча речовина. Як речовини-осушувачі в ексикаторах найчастіше використовують безводні CaCl_2 , CuSO_4 , CaO , рідше – концентровану H_2SO_4 , P_2O_5 та ін. Тигель охолоджують в ексикаторі до температури гравіметричної кімнати.

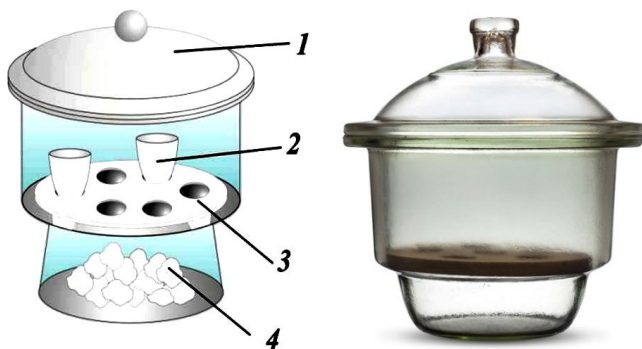


Рис. 2.10. Ексикатор:

- 1 – кришка; 2 – тигель; 3 – керамічна вкладка; 4 – поглинач вологи

Правила роботи з ексикатором:

а) необхідно слідити, щоб притерті частини завжди були змащені; б) переносючи ексикатор, обов'язково необхідно притримувати його кришку; в) не можна залишати ексикатор відкритим; г) помістивши в ексикатор сильно нагрітий тигель, кришку ексикатора залишають привідкритою протягом 2-3хв, поки повітря всередині ексикатора прогріється; д) ексикатор має притерту кришку і щоб відкрити або закрити ексикатор, кришку, шліф якої змащений вазеліном, зсувають у бік, а не піднімають.

Аналітичні терези

Терези і зважування. Для вимірювання маси аналізуючих речовин використовують терези (ваги). Терези – це точний вимірювальний прилад. У хіміко-аналітичних лабораторіях для проведення кількісного аналізу використовують терези різного призначення, які відрізняються не лише конструкційними особливостями, а й допустимим навантаженням, точністю, чутливістю, ціною поділок. У зв'язку з цим лабораторні терези поділяють на: технохімічні, аналітичні, напівмікроаналітичні, мікроаналітичні.

Технохімічні терези дозволяють зважувати з погрішністю до $\pm 0,01$ г з граничним навантаженням до 1 кг. Цими терезами користуються також при вивченні загальної і неорганічної хімії.

Аналітичні терези – це найточніший і найнеобхідніший прилад для проведення кількісних визначень. Аналіз завжди починають зі взяття наважки, тобто відважування певної порції речовини, яку аналізують. Гравіметричне визначення закінчується також зважуванням. В аналітичних терезах різної конструкції граничне навантаження змінюється від 20 до 200 г і погрішність зважування становить $\pm 0,0001$ г.

Точність звичайного аналізу не перевищує десятих частин процента. Для аналізу беруть наважки кілька десятих частин грама, бо робота з великою масою речовини потребує багато часу і витрат реактивів.

Будова аналітичних ваг ВЛА-200

ВЛА-200 – ваги лабораторні аналітичні, 200 – граничне допустиме навантаження 200 г.

Головною робочою частиною ваг є коромисло (1). Посередині до коромисла прикріплена довга стрілка з мікрошкалою (2).

Коромисло має всередині трьохгранну агатову призму, повернуту одним своїм ребром вниз.

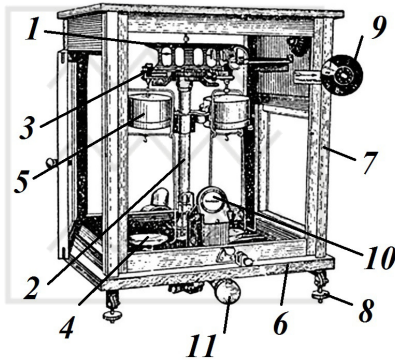


Рис.2.11. Аналітичні терези ВЛА-200:

- 1 – коромисло; 2 – мікрошкала; 3 – сережки;
- 4 – шальки ваг; 5 – демпфери; 6 – базисна дошка;
- 7 – бокові дверцята; 8 – установочні гвинти;
- 9 – пристрій для накладання гир (лімби);
- 10 – вейтограф; 11 – аретир

Цією призмою коромисло спирається на відполіровану агатову пластинку, закріплену наверху колони ваг. На кінцях коромисла також знаходяться трьохгранні агатові призми, повернуті одним ребром вгору. На ці призми одягаються сережки (3) своїми агатовими площадками. На сережки підвішуються на довгих дужках шальки (чашки) ваг (4) з демпферами (5). Призми і опорні площадки

виготовляються із агату, оскільки цей матеріал має велику твердість, не гігроскопічний і стійкий до дії парів хлору.

Точність роботи ваг залежить від того, наскільки гостро відточені ребра всіх трьох призм і наскільки добре відполіровані площадки для опори призм. Аналітичні терези змонтовані на базисній дошці (6), зробленій із мармуру або із скла. Для запобігання попадання пилю, повітряних течій, ваги поміщені у застклений футляр з боковими дверцятами і передньою стінкою, котра піднімається (7). Базисна дошка спирається на два установочні гвинти (8) та ніжку. За допомогою установочних гвинтів базисна дошка встановлюється в горизонтальному положенні, що перевіряється за водяним рівнем, закріпленому на ній.

Демпфери (5). Демпфер являє собою алюмінієвий циліндр, закритий зверху кришкою, а знизу відкритий. Він підвішений до сережки і знаходиться над шалькою ваг. Цей циліндр входить в другий циліндр більшого діаметру, відкритий зверху і закритий знизу. Циліндр закріплений нерухомо на колонці ваг. При опусканні плеча коромисла рухомий циліндр рухається в нерухомий, повітря в циліндрі стискається і, виходячи через

вузький зазор між стінками циліндрів, гальмує рух коромисла. Одночасно на другій стороні коромисла другий демпфер робить протилежно направлену дію. В результаті такого гальмування коливання коромисла швидко затухають.

Пристрій для накладання гир (9). На правій сережці перпендикулярно до коромисла закріплена горизонтальна планка, що служить для накладання на неї дрібних різноважок від 10 до 990 мг. Кожна гирка підвішена на спеціальному гачку. З допомогою системи ричагів гирки накладають на планку поворотом двох лімбів, що знаходяться зовні з правої сторони футляру ваг. На великому (зовнішньому) лімбі нанесені поділки 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, що відповідають 0, 100, 200, 300 і т.д. мг. На малому (внутрішньому) лімбі нанесені цифри, що відповідають десятим мг – 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 мг.

Вейтограф (10). Лампа розжарювання, яка вмикається та вимикається автоматично при відкриванні і закриванні аретира, освітлює через металеву трубу прозору мікрошкалу, прикріплену до стінки терезів. Шкалу називають мікрошкалою, оскільки її поділки дуже малі і побачити їх без збільшення неможливо. Мікрошкала знаходиться у фокусі об'єктива. Промінь світла, проходячи через мікрошкалу і об'єктив, а потім відбившись від двох дзеркал, потрапляє на матовий екран. На екрані з'являється збільшене зображення мікрошкали. При зважуванні спостерігають не відхилення стрілки, а переміщення шкали відносно лінії, що є на матовому екрані. Мікрошкала вправо та вліво від нуля розділена на 10 великих поділок. Поділки пронумеровані вправо від +1 до +10, вліво від -1 до -10. Кожна велика поділка шкали розбита на 10 малих поділок, де ціна поділки дорівнює 0,1 мг (0,0001 г).

Чутливість ваг відрегульована таким чином, що при наважуванні шальок ваг на 10 мг стрілка мікрошкали відхиляється від нульової поділки рівно на 10 поділок. Для вмикання освітлювача в електромережу до терезів приєднується трансформатор, що понижує напругу від 220 або 127 до 6 В.

Аретир (11). Для зменшення зносу основних робочих частин ваг є аретир. Аретир піднімає коромисло терезів і знімає навантаження з призми. При цьому сережки, на які підвішені шальки терезів з демпферами, також піднімаються і відділяються від призми. Шальки терезів знизу підтримуються спеціальними тримачами і не

коливаються. В неробочому стані терези завжди повинні бути аретировані, тобто аретир має бути опущеним.

Поворотний стержень аретира, що закінчується диском, закріплений до нижньої поверхні базисної дошки. З ним зв'язане вмикання вейтографа. Повертати його потрібно плавно, обережно, оскільки робочі частини терезів сильно зношуються від поштовхів та різких рухів.

Гирі (різнаваги). До кожних терезів є різноваги – комплект гир, що знаходяться в спеціальному футлярі у визначеній послідовності. В набір різноваг найчастіше входять наступні гирі: 100, 50, 20, 20, 10, 5, 2, 2, 1 г. Гирки виготовляють із латуні і електролітично покривають зверху тонким шаром золота або платини, нікелем або хромом для захисту від корозії. До набору додається пінцет, яким і потрібно брати гирі для користування.

Всі зважування при виконанні аналізу повинні виконуватися на одних і тих самих терезах з використанням одних і тих самих різноваг. Це необхідно тому, що поправки до різноваг у різних наборах різні за величиною та знаком, і тому при зважуванні на різних терезах та з різними різновагами можлива видима різниця в результатах зважування одного і того ж предмета.

Зважування на аналітичних вагах ВЛА-200

Ваги вмикають в освітлювальну мережу за допомогою вилки через трансформатор. Не відкриваючи дверці шафи, при нульовому положенні лімбів плавно повертають диск аретиру до відказу. При цьому лампа освітлювача вмикається і на екрані вейтографа з'являється зображення мікрошкали. Коливання стрілки швидко затухають, нуль шкали повинен співпасти з вертикальною лінією на екрані. Якщо такого співпадання не буде, необхідно повернути ручку коректора до співпадання лінії з нулем мікрошкали. Вся ця операція називається встановленням нульової точки.

Спочатку необхідно визначити приблизну масу зважуваного предмета на технохімічних вагах. Потім предмет кладуть на середину лівої шальки аналітичних терезів через бічні дверці та закривають їх. На середину правої чашки кладуть за допомогою пінцета гирки, плавно повертають ручку аретира, щоб було видно невелике відхилення стрілки. Якщо мікрошкала переміщується при цьому на екрані вправо, то це означає, що гирка переважає. В цьому випадку закривають аретир і замість неї кладуть меншу за порядком

гирку і знову опускають аретир. Так продовжують до тих пір, доки не знайдуть масу з точністю до 1 г (з недостатчею).

Далі накладають дрібні кільцеві гирки, повертаючи великий лімб. Цифри лімба встановлюють проти стрілки-вказівника міліграмів. Лімб можна повертати у будь-якому напрямку. Після кожного накладання відкривають аретир і спостерігають відхилення стрілки. Якщо навантаження велике, лімб повертають на одну поділку у зворотньому напрямку. Потім накладають міліграм за допомогою малого лімбу в такому ж порядку. Накладають і знімають кільцеві гирки, плавно повертаючи лімби при закритому аретирі.

Дрібні гирки накладають до тих пір, доки відхилення стрілки не перестануть виходити за цифру 10 (або -10) мікрошкали. Після цього чекають повної зупинки стрілки. На екрані проводять підрахунок за мікрошкалою і записують результат зважування. Крупні поділки мікрошкали відповідають третьому, а дрібні – четвертому знаку після коми. Відлік за мікрошкалою із знаком плюс додавають, а із знаком мінус віднімають при сумуванні результатів зважування.

Наприклад, при зважуванні тигля стан рівноваги був досягнутий при наступних гирках і показниках мікрошкали: на праву шальку було поміщено 6 г, показник великого лімба 7, малого лімба 40, на екрані мікрошкали була велика поділлка плюс 5 і після неї ще 8 малих поділок.

Маса тигля буде рівна:

$$6,0000 \text{ г} + 0,7000 \text{ г} + 0,0400 \text{ г} + 0,0050 \text{ г} + 0,0008 \text{ г} = 6,7458 \text{ г}$$

Якщо ж з тими самими гирками та показниками лімбів відлік за мікрошкалою дорівнював – 0,0026, то маса тигля буде дорівнювати:

$$6,0000 \text{ г} + 0,7000 \text{ г} + 0,0400 \text{ г} - 0,0026 \text{ г} = 6,7374 \text{ г}$$

Після закінчення зважування при закритому аретирі обидва лімби приводять в нульове положення, знімають гирки з шальок ваг у футляр, знімають зважений предмет і перевіряють нульову точку ненавантажених ваг.

Правила користування аналітичними вагами ВЛА-200

На аналітичні ваги шкідливо впливають, а саме: механічні коливання, різкі зміни температури, забруднення повітря парами кислот, хлору та іншими парами.

Ваги встановлюють у спеціальному приміщенні – ваговій

кімнаті.

Для захисту від механічних коливань ваги розміщують на спеціальних столах, закріплених на капітальних стінах.

Не допускати попадання прямого сонячного світла, не розміщувати ваги біля опалювальних батарей.

1. Перед початком зважування перевіряють стан ваг, витирають з шальок пил (шматочком бархату, замші чи м'якою шіткою), встановлюють нульову точку ваг.

2. Предмет, який зважують, і гирки класти та знімати з шальок тільки при закритому аретирі, тобто коли аретир опущений. При відкритому аретирі до ваг не можна дотикатися. Диск аретиру повертати повільно, плавно, обережно.

3. Не можна ваги переміщувати з місця на місце.

4. Не можна допускати перевантаження ваг вище допустимого, це приведе до пошкодження ваг.

5. Не можна на шальки ваг класти вологі та забруднені предмети. Не можна розсипати і переливати нічого всередині футляру ваг.

6. Не можна зважувати гарячі предмети, а також дуже холодні. Предмет, який зважують, повинен мати температуру приміщення, в якому знаходяться ваги.

7. Не можна класти зважувану речовину прямо на шальки ваг, а також на лист паперу. Зважування проводять на годинниковому склі, в бюксі, тиглі, невеликому стаканчику. Гігроскопічні речовини, а також рідини, які виділяють отруйні пари, зважують у закритому бюксі.

8. При зважуванні користуватися боковими дверцями ваг, при приведенні ваг у робочий стан дверці повинні бути закритими.

9. Гирки при зважуванні необхідно брати лише пінцетом. Гирки можуть знаходитися лише на чашці ваг або у футлярі в своєму гнізді.

10. В неробочому стані ваги повинні бути аретировані (аретир опущений). Не можна спиратися на столик, на якому знаходяться ваги, заважати працюючому на вагах посторонніми розмовами. У випадку несправності ваг звернутися до керівника.

11. Після закінчення зважування терези необхідно аретувати (аретир опустити), дверці закрити, малий та великий лімби поставити на нульове положення, освітлювач вимкнути за допомогою штепсельної вилки.

Догляд за терезами і набором гир

Після закінчення роботи шальки терезів знімають і протирають шматочком замші чи бархату. Знявши шальки, протирають базисну дошку, видаляючи пил, просипані порошки, потім одягають шальки на свої місця. На футляр терезів надівають чохол із щільної тканини. Один раз на тиждень шальки протирають шматочком замші чи бархату, змочених етанолом. Одноразово на тиждень всі гирі виймають зі своїх гнізд, ставлять на скляну пластинку і також протирають шматочком бархату чи замші, змочених етанолом. Гнізда футляра чистять щіткою.

При правильному поводженні з терезами та правильній експлуатації їх один раз на рік запрошують вагового майстра для огляду і перевірки терезів. Майстер повинен провести профілактичний ремонт, чистку, перевірку регулювання і чутливості терезів.

Чутливість, стійкість і точність терезів. Нульова точка. Збіг риски екрану з нульовою поділкою мікروشкали стрілки терезів після зупинення коливань називається *нульовою точкою*, якщо терези ненавантажені. У випадку навантажених терезів збіг називається *точкою рівноваги*. При зважуванні звичайно добиваються збігу обох указаних точок, так як це говорить про рівність навантажень на обидві шальки терезів.

Чутливість терезів визначається за відхиленням стрілки від нульової точки при збільшенні навантаження на 1 мг. Чим більше відхилення стрілки при цьому, тим більша чутливість терезів. Звичайно нормальна чутливість дорівнює 0,3 мг на одну поділку шкали при навантаженні до 10 г. Зі збільшенням навантаження чутливість понижується і при 100 г становить 0,5 мг на одну поділку шкали.

Стійкість терезів. Під стійкістю терезів розуміють здатність коромисла терезів, виведеного зі стану рівноваги, знову повертатись у стан рівноваги. При повторному зважуванні одного й того ж предмета з невідомою масою терези повинні давати одні й ті ж покази. Для збереження стійкої рівноваги центр ваги терезів повинен знаходитись нижче ніж їх точка опори. Чим коливання будуть нижчими, тим стійкішими будуть терези, але зате вони будуть менш чутливими. Положення центра ваги може змінюватись за допомогою балансирної гайки, яка знаходиться на стрілці.

Точність і правильність терезів. Під точністю терезів розуміють величину розходжень у результатах зважувань одного й того ж предмета. Чим менша різниця в результатах повторних зважувань, тим точніше працюють терези. Точність аналітичних терезів дорівнює 0,0001 г. Це значить, що результат другого зважування одного й того ж предмета не повинен відрізнятись від першого зважування більше, ніж на 0,0002 г.

Під правильністю терезів розуміють значення розходжень між результатом зважування і істинною масою тіла.

Для одержання правильних результатів зважування необхідно:

- 1) щоб плечі коромисла терезів були рівними між собою (відстані між призмою і ребрами обох бокових призм);
- 2) щоб маси обох плечей коромисла разом з чашками були однаковими.

Електронні аналітичні ваги WPS 60/C/2

Призначення аналітичних ваг

Вага електронна WPS призначена для прецизійного вимірювання маси в лабораторних умовах з можливістю тарування у всьому діапазоні зважування. Калібрування ваги відбувається автоматично або після натискання кнопки <CAL>.



Рис.2.12. Електронні аналітичні ваги WPS 60/C/2

Функції, які доступні для користувача, розділені на 3 блоки:

1. Функції, пов'язані з одиницями зважування:

- зважування у грамах;
- погашення останнього розряду після коми;
- зважування у міліграмах <mg>;
- зважування у каратах <ct>;
- зважування у одиницях, які не входять до системи SI: [GN], [mo], [OZ], [dwt].

2. Функції, пов'язані з режимами роботи:

- рахування кількості деталей <PIECES>; контроль \pm відносно встановленої маси зразка <STER>;
- визначення відхилень (у %) відносно встановленої маси

зразка<PercA>; < PercB>;

- вимірювання густини твердих тіл <-CO->;
- вимірювання густини рідких тіл <-LI->;
- вмикання/вимикання функції автонуля <AUTO>;
- вмикання/вимикання автоматичного калібрування від зміни температури <AC_↑>;
- вмикання/вимикання автоматичного калібрування після закінчення заданого часу від останнього калібрування <AC_с> (функція доступна у версії /C/2);
- зважування з усередненням результату <Con>.

3. Функції, пов'язані з використанням RS 232:

- вибір швидкості передачі <bod>;
- характеристика даних для передачі: стабільні/нестабільні <STAB>;
- передача постійна <cont>;
- встановлення дати при друкуванні <date>.

Клавіатура ваги

Крім цього, вага може бути використана для зважування предметів, які підвішуються, друкування протоколу, калібрування ваги, перевірки похибки калібрування, а також друкування протоколу для визначення густини рідин і твердих тіл.

Додаткове обладнання для ваги:

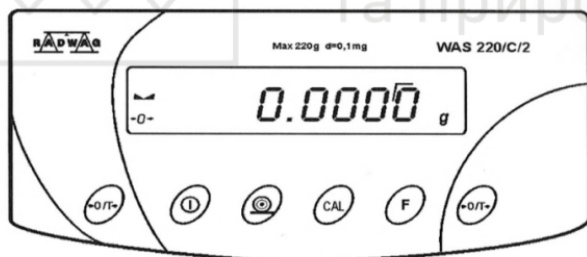
- стіл антивібраційний;
- друкуючий пристрій KAFKA 1/Z або KAFKA SQ;
- пристосування для вимірювання густини твердих тіл і рідин;
- стелаж для ваги (зважування предметів, які підвішуються під вагою).

Умови і особливості експлуатації

- зберігати і використовувати вагу необхідно в приміщеннях, де відсутні вібрації, поштовхи, перетяги, запиленість;
- температура повітря в приміщенні повинна бути в межах від +15° С до +30°С;
- при використанні ваги температура в приміщенні не повинна змінюватись більше ніж на 0,5° С за годину;
- відносна вологість повинна становити від 45% до 75%;
- вага повинна бути встановлена на стінній консолі або стабільному столі далеко від джерела тепла;
- особливу увагу необхідно звернути на зважування магнітних

матеріалів тому, що вага являється сильним магнітом.

У такому випадку, щоб позбутися впливу магнітного поля на результат зважування, необхідно магнітні матеріали зважувати в підвішеному стані. Така можливість передбачена конструкцією ваги, якщо електростатика має вплив на результат зважування, необхідно заземлити корпус ваги. Гвинт заземлення знаходиться на задній частині корпусу ваги; вага повинна бути встановлена на рівну поверхню і виставлена за рівнем, який знаходиться на корпусі з тильної сторони.



Умовні позначення:

<i>Позначення</i>	<i>Опис</i>
	Кнопка ON/OFF служить для вимикання індикатора ваги. Вага знаходиться в режимі очікування. Після повторного натискання кнопки «вага» знову у режимі зважування.
	Кнопка PRINT служить для передачі даних з індикатора до зовнішніх пристроїв по RS 232.
	Кнопка CAL служить для калібрування ваги. Процес калібрування можна зупинити кнопкою TARE і повернутись у режим зважування.
	Кнопка F служить для вибору одиниць вимірювання ваги, а також для встановлення функцій в меню користувача.
	Кнопка TARE служить для обнулення показів ваги. Після зняття з тарілки обнуленої тари (вантажу) на індикаторі появиться значення тари із знаком мінус.

Час нагрівання

Перед початком вимірювань вага повинна бути ввімкнена не менше 30 хвилин. Це час власного нагрівання для ваг, які тривалий

час знаходились вданому приміщенні чи робочому місці.

Для ваг, які тривалий час перед вмиканням знаходились за значно нижчої температури, час акліматизації і нагрівання становить не менше 4 години.

Після закінчення часу теплової стабілізації необхідно натиснути кнопку TARE – на табло повинні з'явитись нульові покази і написи STAB і ZERO. Вага готова до зважування.

Зважування

Перед початком зважування або у випадку істотних змін зовнішніх умов (наприклад, зміна температури в приміщенні більше 3° C) вагу необхідно відкалібрувати. Порядок калібрування ваги описаний в наступному розділі інструкції.

Перед зважуванням необхідно тарілку ваги декілька раз навантажити масою близько до максимальної. Після зняття навантаження переконатись, що ненавантажена вага показує нуль і світиться напис ZERO, а також вимірювання є стабільним і світиться напис STAB. В іншому випадку необхідно натиснути кнопку TARE.

За допомогою кнопки F вибрати необхідну одиницю вимірювань: g, md, ct або GN, Mom, OZ, dwt, якщо вони дозволені в заводському меню.

Поставити на тарілку зважувані предмети і після стабілізації показів ваги (світиться напис STAB) прочитати на індикаторі результат зважування.

Покази ваги можна багаторазово обнуляти за допомогою кнопки TARE (при ньому необхідно звернути увагу на те, щоб не перевищити границю зважування ваг).

2.3. Практичне використання гравіметричних визначень

1. Визначення вологи в кам'яному вугіллі

Вміст води в речовинах у багатьох випадках являється не бажаним, так як вона затримує хід деяких реакцій або викликає ряд побічних реакцій, що заважають основній. Визначення вологи проводиться на всіх стадіях виробництва, зокрема під час проведення аналізу сировини, допоміжних матеріалів і готової продукції. Волога може бути частиною аналізуючої речовини, що входить до складу визначених співвідношень (кристалізаційна

вода), а також у вигляді домішок (гігроскопічна вода). Щоб провести вірні розрахунки результатів визначення основного компоненту аналізуючого продукту, необхідно точно знати вміст вологи в цьому продукті.

Суть методу визначення вологи в кам'яному вугіллі ґрунтується у висушуванні наважки палива в сушильній шафі при $t 105 \pm 5^\circ \text{C}$ протягом однієї години і контрольного висушування 30хв до сталої маси.

Прилади і матеріали: Аналітичні ваги ВЛА-200 М, сушильна шафа, бюкси металеві або скляні, шпатель, ексикатор з хлористим кальцієм, тигельні щипці, паливо.

Хід визначення

Попередньо висушений до сталої маси бюкс (що зберігались в ексикаторі) зважують на аналітичних терезах.

Тару бюкса записуємо в робочий зошит, після чого беремо потрібну наважку, потім знову зважуємо бюкс із паливом і записуємо результат зважування в робочий зошит. Різниця між масою бюкса з паливом і масою бюкса порожнього є наважка.

Приклад запису: Б-212.

Тара + наважка 27,5460 г

Тара + наважка до висушування 27,5460 г

Тара 25,9860 г Тара + наважка після висушування 27,5286 г
Наважка 1,5600 г Різниця у вазі 0,0174 г

Після запису бюкс з наважкою (кришка відкрита) ставлять у сушильну шафу, розігріту до температури $105-110^\circ \text{C}$. Час фіксуємо з моменту встановлення необхідної температури, після чого висушений бюкс з наважкою дістають і охолоджують до кімнатної температури в ексикаторі. Охолоджений бюкс з наважкою зважують. Після зважування бюкс з наважкою ставлять на контрольне висушування, яке проводять до тих пір, доки розходження між паралельними зважуваннями не перевищуватиме 0,0002 г.

Розрахунки

Вміст вологи (X) у відсотках визначають за формуою:

$$X = \frac{C}{H} \cdot 100,$$

де C – різниця у вазі до та після висушування, H – наважка, 100 – перевід у відсотки.

2. Визначення кристалізаційної води у мідному купоросі

Речовини, що містять кристалізаційну воду, називаються *кристалогідратами*. Кількість кристалізаційної води, що є в кристалогідраті, для кожної речовини строго визначена. Деякі кристалогідрати при зберіганні їх на повітрі втрачають частину кристалізаційної води. Цей процес називається вивітрюванням кристалів. Інші кристалогідрати, навпаки, поглинають із повітря воду. Це явище називається розпливанням кристалів. Щоб кристалогідрати не змінювали свого складу (не розпливалися та не вивітрювалися), їх потрібно зберігати в банках з притертими пробками. При нагріванні кристалогідратів виділяється кристалізаційна вода. При цьому температура висушування для різних кристалогідратів може бути різною. Для визначення кількості кристалізаційної води в кристалогідраті необхідно попередньо по довіднику в'яснити за яких температур ця речовина втрачає свою кристалізаційну воду і проводять її видалення. Масу кристалізаційної води в мідному купоросі визначають за 140 - 150° С.

Суть методу. Визначення кристалізаційної води в мідному купоросі ґрунтується на висушуванні наважки мідного купоросу в сушильній шафі за температури 140 - 150° С протягом 2 год та контрольного висушування до сталої маси.

Виконання аналізу

Бюкс, в якому буде проводитися зважування, необхідно ретельно вимити, висушити в сушильній шафі і поставити в ексікатор на 20хв у ваговій кімнаті. При висушуванні та охолодженні бюкс має бути відкритим, а при зважуванні – закритий кришкою. Після цього бюкс з кришкою зважують на аналітичних вагах. На технічних вагах беруть грубу наважку мідного купоросу в кількості більше 1 г, поміщають в бюкс, закривають його кришкою та зважують на аналітичних вагах. Перевернувши кришку бюкса на ребро, ставлять його на полицку сушильної шафи.

За температури сушильної шафи 140-150° С бюкс із наважкою висушують протягом 2 год. За більш високої температури мідний купорос розкладається, а за низької буде видалена не вся кристалізаційна вода. Після висушування бюкс з наважкою охолоджують в ексікаторі, знову зважують на аналітичних вагах з точністю до 0,0002 г.

Повторюють висушування за тих самих умов протягом 30хв. Після охолодження в ексикаторі зважують бюкс з речовиною.

Якщо друге зважування відрізняється від першого більш як на 0,0002 г, то висушування необхідно продовжувати до отримання постійної маси.

Таблиця 2.2

Розрахунки вмісту кристалізаційної води (у відсотках)

Допустимо, що отримані наступні цифрові дані:

маса бюкса з наважкою - 26,1246 г	маса бюкса з наважкою після висушування:
маса бюкса - 25,0223 г	1. 25,7256 г
маса наважки - 1,1023 г	2. 25,7268 г
	3. 25,7266 г

Маса кристалізаційної води в наважці:

$$26,1246 - 25,7266 = 0,3980 \text{ г}$$

$$W_{(H_2O\%)} = \frac{\text{Розрахунок } m_{(\text{крис.води})}}{m_{(\text{наважки})}} \cdot 100,$$

$$W = \frac{0,3980}{1,1023} \cdot 100 = 36,106\% \text{ води}$$

Отриманий результат порівнюємо з справжнім (теоретичним) вмістом кристалізаційної води відповідно до хімічної формули.

Розраховують абсолютну погрішність.

Розраховують відносну погрішність.

Правильно проведений аналіз вважається тоді, коли різниця не перевищує $\pm 0,05\%$.

3. Визначення золи в кам'яному вугіллі

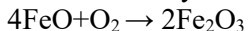
Зола – це негорючі мінеральні залишки палива після його спалювання. Склад золи значно відрізняється від складу вихідних мінеральних домішок.

Суть методу: визначення золи ґрунтується на озоленні наважки палива у муфельній печі та прожарюванні зольного залишку за температури 850-875° С протягом 2 годин і контрольного прожарювання до сталої маси.

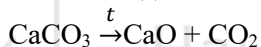
Хімізм роботи

1. Силікати втрачають свою кристалізаційну та гідратну воду.

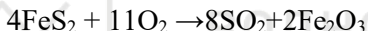
2. Сполуки Fe^{+2} окислюються в сполуки Fe^{+3} .



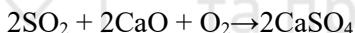
3. Карбонати розкладаються з виділенням карбон (IV) оксиду.



4. Пірит окислюється з утворенням ферум (III) оксид та сульфур (IV) оксиду.



5. Оксид (IV) сульфуру реагує з оксидом кальцію та киснем повітря.



6. Гіпс втрачає свою кристалізаційну воду.



Солі лужних металів (хлориди, карбонати тощо) частково вивірюються або розкладаються.

Хід визначення

На аналітичних вагах зважуємо порожній човник (тигель), а потім з наважкою палива рівною 1 г. Тигель або човник попередньо прожарюють в муфельній печі, охолоджують та зберігають в ексикаторі. Розігрівають муфель до температури $850-875^\circ \text{C}$, відкривають дверці та ставлять тигель з наважкою палива на черін муфеля. В такому положенні витримують тигель 10хв, а тоді поступово посувають в зону повного прожарювання муфеля. Після цього дверці муфеля закривають і протягом 2год прожарюють тигель із зольним залишком за температури $850-875^\circ \text{C}$. Човник із зольним залишком виймають з муфельної печі, охолоджують спочатку на повітрі протягом 5хв, а потім в ексикаторі та зважують. Після цього проводять контрольне прожарювання зольного залишку протягом 30хв кожне до тих пір, доки різниця двох послідовних зважувань не буде менше 0,0004 г. Для розрахунку беруть останній результат. Визначення золи проводять паралельно з двох наважок.

Розрахунок

Вміст золи у відсотках вираховують за формулою:

$$W(\%) = \frac{A \cdot 100}{a},$$

де A – маса зольного залишку, г

a – наважка вугілля, г

4. Визначення вмісту сульфат-іонів у натрій сульфат – вода (1/10) – $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Хід роботи

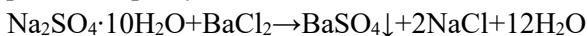
1. *Вибір осаджувача.* Сульфат-іон утворює ряд малорозчинних солей: CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , PbSO_4 тощо.

Найменш розчинним із вищевказаних сульфатів є барій сульфат ($\text{ДР}_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$), тому ця сполука є найбільш зручною формою осадження при визначенні сульфат-іонів.

Оскільки при прожарюванні склад осаду барій сульфату не змінюється, то ця сполука є і гравіметричною формою.

2. *Розрахунок теоретичної наважки речовини $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$*

Оскільки речовини реагують в еквівалентних кількостях, то:



$$n(1/2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = n(1/2\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$$

Форма осадження – барій сульфат, кристалічна, тому необхідно брати кількість речовини еквівалента, яку аналізують 0,01 моль, тобто:

$$n(1/2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,01 \text{ моль.}$$

Практично для роботи можна взяти $n(1/2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,002$ моль (бо $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ має велику молярну масу речовини еквівалента) з метою економії реактивів.

Отже, наважка $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ дорівнює:

$$\begin{aligned} m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) &= M(1/2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot n(1/2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \\ &= 1/2 \cdot 322,20 \text{ г/моль} \cdot 0,002 \text{ моль} = 0,3222 \text{ г.} \end{aligned}$$

3. *Взяття наважки речовини $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.* Наважку натрій сульфат-вода(1/10) беруть спочатку на технохімічних терезах, а потім точно – на аналітичних терезах.

4. *Розчинення наважки речовини $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$* у дистильованій воді об'ємом 25 см³. Наважку кількісно переносять у хімічний стакан об'ємом 100-150 см³ зі скляною паличкою з гумовим наконечником і старанно змивають бюкс (не менше 3 рази) невеликими порціями дистильованої води. Решту води теж виливають у стакан. Якщо розчин буде каламутний (що засвідчує про присутність нерозчинних сполук, механічних домішок), його фільтрують і фільтр промивають 2-3 рази дистильованою водою.

5. *Розрахунок наважки осаджувача речовини $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.*

Для осадження практично беруть півторакратний надлишок осаджувача, тобто

$$n(1/2BaCl_2 \cdot 2H_2O) = 1,5n(Na_2SO_4 \cdot 10H_2O)$$

Отже, $n(1/2BaCl_2 \cdot 2H_2O) = 0,002 \text{ моль} \cdot 1,5 = 0,003 \text{ моль}$.

Тоді наважка $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ дорівнює:

$$\begin{aligned} m(BaCl_2 \cdot 2H_2O) &= M(1/2BaCl_2 \cdot 2H_2O) \cdot n(1/2BaCl_2 \cdot 2H_2O) = \\ &= 1/2 \cdot 244,30 \text{ г/моль} \cdot 0,003 \text{ моль} = 0,3665 \text{ г} \end{aligned}$$

6. *Взяття наважки речовини осаджувача $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.* Наважку осаджувача близько 0,40 г беруть на технохімічних терезах.

7. *Розчинення наважки речовини осаджувача $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ у дистильованій воді об'ємом 15-18 cm^3 .*

8. *Підготовка розчинів $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ і $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ до осадження.*

а) До розчину $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ доливають 1 краплю індикатора метилоранжевого і 3 cm^3 2 М розчину HCl . У присутності H^+ -іонів підвищується розчинність осаду $BaSO_4$, оскільки зменшується ступінь перенасичення розчину відносно барій сульфату, і випадає більш крупнокристалічний осад. Аналогічно діє і підвищення температури. Безумовно, розчинність $BaSO_4$ під кінець осадження знову понижують, додаючи надлишок осаджувача.

б) Розчин $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ нагрівають до 70-80° С (але не кип'яють).

в) Розчин $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ заливають у бюретку.

9. *Одержання форми осадження барій сульфату.* Розчин барій дихлорид-вода (1/2) повільно краплями доливають до гарячого розчину $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, перемішуючи опалвленою скляною паличкою, не торкаючись нею стінок і дна стакану. Для цього стакан ставлять під бюретку так, щоб кінчик бюретки на 2-3 см знаходився всередині стакану, торкався стінок стакану і повільно краплями додають розчин $BaCl_2$ при безперервному перемішуванні осаджуваного розчину скляною паличкою. Щоб уникнути розбризкування, розчин осаджувача повинен литися по внутрішній стінці стакану, а не падати краплями.

2/3 об'єму розчину осаджувача доливають повільно протягом 8-10хв, а решту розчину осаджувача приливають швидше. При такому порядку і швидкості добавлення розчину барій дихлориду більша частина осаду утворюється у присутності надлишку

SO₄²⁻-йонів. Часточки осаду мають негативний заряд, тому майже не адсорбують з розчину сторонніх аніонів. Сторонні катіони хоч і адсорбуються осадом, але заміщаються барій-катіонами під час додавання нової порції осаджувача. Це пояснюється тим, що SO₄²⁻-йони, які заряджають часточки осаду негативно, більше притягують барій-катіони, оскільки мають більшу спорідненість до них, ніж до інших катіонів.

10. *«Дозрівання» осаду.* Стакан з осадом для «дозрівання» залишають на водяній бані або в сушильній шафі за 60-70° С на 1,5-2 год (скляна паличка залишається в розчині). При «дозріванні» осаду спостерігається звільнення осаду від захопленого Na₂SO₄, ріст кристалів і одержування більш чистого осаду.

11. *Перевірка на повноту осадження.* Після просвітлення рідини над осадом перевіряють повноту осадження. Для цього по стінках стакану додають ще 1-2 краплі розчину барій хлориду. (Якщо необхідно, стакан з осадом закривають папером і залишають стояти до наступного дня, а потім перевіряють повноту осадження). Утворення каламуті засвідчує про неповне осадження. У цьому випадку розчин з осадом обережно нагрівають, додають туди ще барій дихлориду масою близько 0,1 г, розчиненого у 5 см³ води, і знову залишають стояти на 1-1,5 год.

12. *Вибір лійки і фільтра для відокремлення осаду.* Лійку і фільтр вибирають таких розмірів, щоб осад займав 1/3 їх ємності.

13. *Вибір промивної рідини.* Осад промивають холодною дистильованою водою. Щоб не втратити барій сульфат при промиванні, осад промивають малими порціями холодної води. Але осад можна промивати дистильованою водою, підкисленою хлоридною кислотою.

14. *Відокремлення осаду.* Якщо досягнута повнота осадження, рідину над осадом переносять по скляній паличці на фільтр (синя стрічка), наповнюючи його не більше 2/3 його ємності. Осад у стакані промивають декантацією 4-5 разів, доливаючи до нього холодну воду порціями по 3-5 см³, а тоді переносять на фільтр. На фільтрі осад промивають 2-3 рази холодною водою, після чого беруть краплю фільтрату і перевіряють на повноту промивання осаду, тобто присутність хлорид- або барій-йонів характерними реакціями цих йонів.

15. Одержання гравіметричної форми.

а) Висушування осаду на фільтрі. Лійку з промитим осадом на фільтрі поміщають у сушильну шафу і висушують за температури 105 - 110° С.

(Сушильна шафа призначена для висушування осадів, препаратів, приладів, різних матеріалів тощо за температури 200-240° С.)

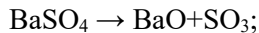
б) Озоління фільтра. Після висушування осад з фільтром переносять у прожарений до сталої маси тигель і озольють.

в) Прожарювання осаду. Оскільки склад форми осадження і гравіметричної форми однаковий, то для прожарювання осаду BaSO₄ не потрібна висока температура, Осад барій сульфату прожарюють 40-45хв у муфельній печі за 600-800° С.

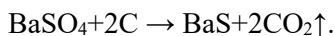
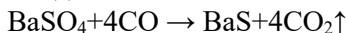
(Муфельна піч призначена для прожарювання осадів, для сплавлення з різними плавнями, визначення зольності та інших лабораторних робіт.)

Побічні процеси при прожарюванні:

а) термічна дисоціація:



б) реакції окиснення-відновлення:



З метою усунення побічних процесів при прожарюванні забезпечують максимальний доступ діоксигену повітря, щоб фільтр якомога повністю згорів; осад після зважування змочують однією, двома краплями розчину сульфатної (VI) кислоти (1:4) і дуже повільно висушують до видалення надлишку дигідроген тетраоксосульфату – H₂SO₄. Потім обережно підвищують температуру до 700-750° С і прожарюють осад за цієї температури 10-15хв.

16. Зберігання і зважування осаду. Зберігають осад в ексікаторі.

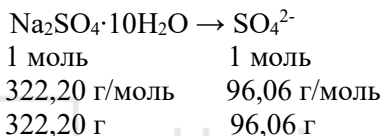
17. Розрахунок масової частки (у %) сульфат-йонів:

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

$$w(\%)(\text{SO}_4^{2-}) = [m(\text{SO}_4^{2-})/m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})] \cdot 100\%$$

18. Перевірка точності визначення масової частки (у %) сульфат-йонів у Na₂SO₄·10H₂O:

а) Обчислення масової частки (у %) сульфат-йонів у Na₂SO₄·10H₂O:



$$w(\%)(\text{SO}_4^{2-}) = (96,06 \text{ г} \cdot 100\%) / 322,20 \text{ г} = 29,80\%.$$

б) Обчислення абсолютної похибки аналізу.

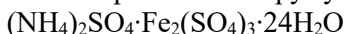
в) Визначення відносної похибки аналізу.

Для впевненості в достатній точності виконання визначення SO_4^{2-} -йонів його треба провести 2-3 рази.

5. Визначення вмісту Феруму методом осадження

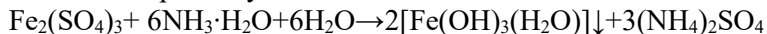
Визначення маси речовини Феруму гравіметричним методом є прикладом осадження аморфних осадів.

Робота 1. Визначити вміст речовини Феруму в



Хід роботи

1. *Вибір осаджувача.* Осаджувачем ферум (3+) - йонів беруть розчин амоній гідроксиду:



$$f_{\text{екв}}(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 1/6, \quad M(1/6(\text{NH}_4)_2 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}), \text{ г/моль.}$$

Ферум (III) гідроксид не розчиняється в амоній гідроксиді. Осад легко фільтрується і відмивається від абсорбованих домішок.

2. *Розрахунок теоретичної наважки* $(\text{NH}_4)_2 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

Наважку діамоній диферум (III) тетрасульфат (VI) – вода (1/24) розраховують, виходячи з загальних правил осадження аморфних осадів. Зокрема, беруть наважку речовини, яка становить кількість речовини еквівалента

$$n(1/6(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}) = 0,005 \text{ моль.}$$

З метою економії реактивів у практикумі можна брати 0,001-0,002 моль еквівалента речовини $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, оскільки діамоній диферум (III) тетрасульфат (VI) – вода(1/24) має велику молярну масу речовини еквівалента:

$$\text{тобто } n(1/6(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}) = 0,001-0,002 \text{ моль.}$$

$$\text{Тоді } m(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O} = M(1/6(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}) \times \\ \times n(1/6(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}).$$

3. *Взяття наважки* $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Розраховану наважку зважують на технічних і уточняють на аналітичних терезах.

4. Розчинення наважки $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Наважку кількісно переносять у хімічний стакан місткістю 100 см^3 , розчиняють у 15 см^3 дистильованої води, до якої додано $0,5 \text{ см}^3$ 2М розчину нітратної (V) кислоти. Присутність кислоти виключає можливість реакції гідролізу солі феруму(III) з утворенням основної (гідроксид) солі: $\text{Fe}^{3+} + \text{НОН} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 + \text{H}^+$

При цьому одержують прозорий розчин.

5. Підготовка осаджувача. Осаджувач – амоній гідроксид. Для осадження ферум(3+)-йонів з розчину діамоній диферум (III) тетрасульфат (VI)-вода(1/24) використовують надлишок концентрованого розчину амоній гідроксиду. Надлишок амоніаку викликає більшу адсорбцію амоній-йонів і понижує адсорбцію та співосадження інших катіонів, оскільки за високої концентрації амоній-йонів проходить заміщення амоній-катіоном інших катіонів в осаді.

6. Підготовка розчину $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ до осадження. Розчин $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ нагрівають до $70-80^\circ \text{C}$. Нагрівання необхідне для того, щоб не утворився колоїдний розчин ферум (III) гідроксиду і для посилення коагуляції у присутності електроліту - коагулятора. Роль коагулятора виконує сіль амонію, яка утворюється, в результаті кислотно-основної взаємодії нітратної (V) кислоти з амоній гідроксидом.

7. Одержання форми осадження – ферум (III) гідроксиду. До гарячого розчину $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ додають краплями концентрований розчин амоній гідроксиду в надлишку. Перед встановленням надлишку амоній гідроксиду за запахом змивають внутрішні стінки стакану і паличку гарячою дистильованою водою, оскільки на них може залишитись амоніак навіть тоді, коли у розчині не буде надлишку гідроксид-йонів. Якщо встановлено, що у розчині є надлишок осаджувача, то у стакан з осадом доливають близько 50 см^3 гарячої дистильованої води і добре перемішують.

8. Відокремлення осаду. Через 2-3хв відстоювання, коли осад збереться на дні стакану, фільтрують прозору рідину над ним крізь беззольний фільтр (червона стрічка). Осад ферум (III) гідроксиду промивають методом декантації, до якого додають $8-10 \text{ см}^3$ гарячого розчину амоній нітрату з масовою часткою речовини NH_4NO_3 1%.

Промивання осаду проводять 4-5 разів. Потім осад переносять на

фільтр, приливши до нього 8-10 см³ гарячого розчину амоній нітрату, перемішавши його і зливаючи одержану каламуть по скляній паличці на фільтр. Часточки речовини ферум (III) гідроксиду, які щільно пристали до стінок стакану, знімають шматочком фільтрувального паперу (беззольного фільтра) за допомогою скляної палички з гумовим наконечником.

Осад на фільтрі промивають цим же розчином амоній нітрату до тих пір, поки крапля фільтрату з доданою краплею розчину барій-катиона не утворює осад, що підтверджує повноту промивання осаду.

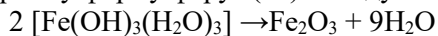
9. Одержування гравіметричної форми Fe₂O₃.

а) *Висушування осаду.* Лійку з промитим осадом на фільтрі закривають фільтрувальним папером і висушують у сушильній шафі (близько 30хв).

б) *Озоління фільтра.* Злегка вологий фільтр з осадом переносять у керамічний тигель, прожарений до сталої маси, і озоліють на газовому пальнику (уникаючи загорання фільтра!).

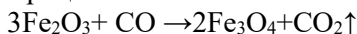
в) *Прожарювання осаду.* Елементний склад форми осадження (ферум (III) гідроксиду) відрізняється від гравіметричної форми (ферум (III) оксиду), ось чому для одержування гравіметричної форми потрібна висока температура. Тому осад ферум (III) гідроксиду прожарюють 30-40хв у муфельній печі за температури 1000-1100° С. Муфель періодично відкривають, щоб забезпечити доступ повітря для повного згорання фільтра. Тигель охолоджують в ексикаторі і зважують; знову прожарюють 20-25хв і зважують повторно після охолодження. Прожарювання і зважування повторюють до одержування сталої маси тигля з осадом.

При прожарюванні ферум(III) гідроксид перетворюється в безводну гравіметричну форму ферум(III) оксиду:

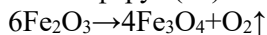


Побічні процеси при прожарюванні:

а) окисно-відновні процеси:

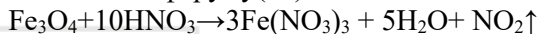


б) термічна дисоціація оксиду за температури понад 1200° С, яка веде до часткового відновлення ферум(III) оксиду:

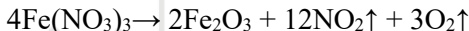


Для усунення побічних процесів роблять так: після першого зважування холодний осад ферум(III) оксиду змочують 2-3

краплями концентрованого розчину нітратної кислоти. При цьому ферум (II) окислюється до феруму(III):



Потім тигель з осадом дуже обережно нагрівають, доторкаючись до дна тигля кінцем полум'я пальника, поки моногідроген триоксонітрат повністю звитрється і з ферум (III) нітратом (V) повністю відбудеться внутрішньомолекулярне окиснення-відновлення:



Після повного видалення нітроген оксидів нагрівання підсилюють і прожарюють тигель протягом 15-20хв. Після таких операцій маса тигля з осадом повинна залишитися сталою, хоч може дещо і збільшитися.

10. Розрахунок масової частки (у %) Феруму в $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$:

а) Перерахунок гравіметричної форми на Ферум:

$$m(\text{Fe}) = m(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot F(2M(\text{Fe})/M(\text{Fe}_2\text{O}_3)),$$

де $2M(\text{Fe})/M(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ – аналітичний фактор або фактор перерахунку, який у цьому випадку дорівнює 0,6994:

$$\frac{F(2M(\text{Fe}))}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{55,85 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 2 \text{ моль}}{159,70 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 1 \text{ моль}} = 0,6994$$

$$\text{Отже, } m(\text{Fe}) = m(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot 0,6994 \text{ (г)}$$

б) Визначення масової частки (у %) Феруму в $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$:

$$\begin{aligned} w(\%) (\text{Fe}) &= \frac{m(\text{Fe}) \cdot 100\%}{m(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}} \\ &= \frac{m(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot 2M(\text{Fe}) \cdot 100\%}{m(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O} \cdot M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} \end{aligned}$$

11. Перевірка точності визначення вмісту (у %) Феруму в $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$:

а) обчислення масової частки (%) Феруму в $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

б) обчислення абсолютної погрішності;

в) розрахунок відносної погрішності визначення.

Як і при визначенні сульфат-йонів у $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, для одержування впевненості в достатній точності виконання визначення Феруму його треба виконати у крайньому випадку дватри рази.

Приклад розв'язування задач

Задача 1. Маса гравіметричної форми Fe_2O_3 з тиглем дорівнює 10,4954 г, маса порожнього тигля – 10,2124 г. Використавши аналітичний фактор, обчислити масу Феруму у пробі.

Дано:

$$m(\text{тигля з } \text{Fe}_2\text{O}_3) = 10,4954 \text{ г}$$

$$m(\text{порожнього тигля}) = 10,2124 \text{ г}$$

$$m(\text{Fe}) - ?$$

Розв'язування

1) Яка маса гравіметричної форми?

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 10,494 \text{ г} - 10,2124 \text{ г} = 0,2830 \text{ г}$$

2) Яка маса Феруму у пробі?

$$m(\text{Fe}) = m(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot F(2M(\text{Fe}) / M(\text{Fe}_2\text{O}_3)) = 0,2830 \text{ г} \cdot 0,6994 = 0,1979 \text{ г.}$$

Відповідь: $m(\text{Fe}) = 0,1979 \text{ г.}$

Задача 2. Розрахувати мінімальну наважку технічного барій дихлориду – BaCl_2 з масовою часткою елемента Барію близько 20% для визначення вмісту Барію гравіметричним методом у вигляді барій сульфату BaSO_4 .

Дано: BaCl_2

$$w - (\%)(\text{Ba}) \approx 20$$

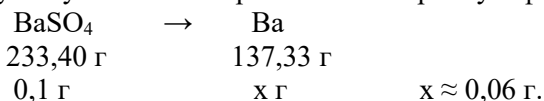
BaSO_4

$$m(\text{BaCl}_2) - ?$$

Допускають, що маса барій сульфату дорівнює 0,1 г, оскільки осад кристалічний, важкий.

Розв'язування

1) Яку масу елемента Барію містить барій сульфат масою 0,1 г?



Отже, $m(\text{Ba}) \approx 0,06 \text{ г.}$

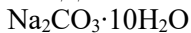
2) Яка мінімальна наважка технічного барію дихлориду з масовою часткою елемента Барію близько 20%.

$$m(\text{BaCl}_2) = 0,06 \text{ г} \cdot 100\% / 20\% \approx 0,30 \text{ г.}$$

Відповідь: $m(\text{BaCl}_2) = 0,30 \text{ г.}$

Задача 3. Обчислити наважку технічної кристалізаційної соди $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ для визначення в ній кристалізаційної води.

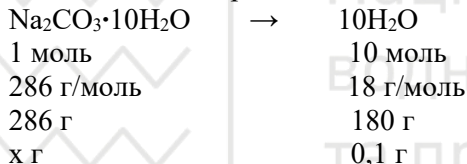
Дано:



$m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) - ?$

Розв'язування

1) Яка наважка технічної кристалічної соди?



x=0,16 г.

$m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,16 \text{ г.}$

Відповідь: $m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,16 \text{ г.}$

Контрольні запитання

1. Основні прилади в гравіметричних методах аналізу?
2. Що таке середня проба?
3. Відбір та підготовка середньої проби?
4. У чому сутність гравіметричного аналізу?
5. Які варіанти гравіметричного аналізу застосовуються на практиці?
6. Назвіть умови, яких необхідно дотримуватися при осадженні аморфних та кристалічних осадів?
7. Що таке вагова форма?
8. Вимоги до вагової форми?
9. Що таке осаджуюча форма?
10. Вимоги до осаджуючої форми?
11. Будова аналітичних ваг?
12. Способи узяття точних наважок?
13. Назвіть основні операції під час виконання гравіметричного аналізу осадженням.
14. Як ведуть промивання декантацією?
15. Підготовка тиглів до роботи? Що означає «прожарювання тигля до постійної маси»?
16. Поняття про аналітичний (множник) фактор?

Завдання для самостійного розв'язування

1. Для визначення масової частки золи взято наважку кам'яного вугілля 0,9214 г. Після прожарювання до сталої маси одержано 0,1032 г. Обчислити масову частку (у %) золи в кам'яному вугіллі. Відповідь: 11,20%.

2. Для визначення масової частки вологи взято наважку калій карбонату K_2CO_3 2,0829 г. Після висушування до сталої маси одержано 1,9918 г. Розрахувати масову частку (у %) вологи в калій карбонаті. Відповідь: 4,37%.

3. Для визначення масової частки вологи взято наважку натрій карбонату Na_2CO_3 2,0829 г. Після висушування до сталої маси одержано 1,9918 г. Розрахувати масову частку (у %) вологи в натрій карбонаті. Відповідь: 4,37%.

4. Обчислити наважку речовини $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ для визначення в ній кристалізаційної води. Відповідь: 0,2000 г.

5. Обчислити наважку речовини $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ для визначення в ній кристалізаційної води. Відповідь: 0,2800 г.

6. Обчислити наважку технічної кристалічної соди $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ для визначення в ній кристалізаційної води. Відповідь: 0,1600 г.

7. Для визначення масової частки золи взято наважку кам'яного вугілля 2,7642 г. Після прожарювання до сталої маси одержано 0,3096 г. Обчислити масову частку (у %) золи в кам'яному вугіллі. Відповідь: 11,20%.

8. Для визначення масової частки вологи взято наважку натрій сульфату (VI) Na_2SO_4 2,0829 г. Після висушування до сталої маси одержано 1,9918 г. Розрахувати масову частку (у %) вологи в натрій сульфаті. Відповідь: 4,37%.

9. Для визначення масової частки вологи взято наважку ферум(II) сульфату(VI) $FeSO_4$ 2,0829 г. Після висушування до сталої маси одержано 1,9918 г. Розрахувати масову частку (у %) вологи у ферум (II) сульфаті. Відповідь: 4,73%.

10. Для визначення масової частки золи взято наважку кам'яного вугілля 4,6070 г. Після розжарювання до сталої маси одержано 0,5160 г. Обчислити масову частку (у %) золи в кам'яному вугіллі. Відповідь: 11,20%.

11. Обчислити наважку речовини $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ для визначення в ній кристалізаційної води. Відповідь: 0,2900 г.

РОЗДІЛ 3. ТИТРИМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

3.1. Загальна характеристика титриметричних методів аналізу

Титриметричні методи аналізу ґрунтуються на точному вимірюванні об'єму розчину реагента точно відомої концентрації, який витрачається в реакції з еквівалентною кількістю речовини, яку визначають.

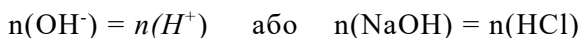
Основні операції титриметричних методів аналізу: приготування розчинів стандартної і аналізованої речовини; титрування; обчислення.

Титрування – це процес повільного поступового додавання титрованого розчину реактиву з бюретки до точно відміряного об'єму досліджуваного розчину, поміщеного в конічну колбу, до точки еквівалентності.

Розчин, що містить активний реагент і за допомогою якого проводять титрування, називається титрантом (Б). Титрант зазвичай поміщають у бюретку, а розчин, який титрують, – титрований розчин або аналіт – у конічну колбу.

Точка при титруванні, в якій кількість речовини доданого титранту хімічно еквівалентна кількості титрованої речовини, називається точкою еквівалентності (ТЕ).

Наприклад, при титруванні аналізованого розчину NaOH (А) титрантом HCl (Б) ($\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$) у ТЕ кількості речовин еквівалентів лугу і кислоти рівні:



(Терміни «стехіометрична точка» і «кінцева точка титрування» – синоніми терміну «точка еквівалентності»).

Методи визначення ТЕ:

1) *візуальні* (за допомогою спеціальних індикаторів; за забарвленням самих реагуючих речовин, які змінюють свій колір після ТЕ);

2) *фізико-хімічні або інструментальні* (за допомогою приладів, наприклад, при потенціометричному чи амперометричному титруванні тощо).

Отже, індикатори – це речовини чи прилади, які використовують для встановлення ТЕ.

Вимоги до реакцій у титриметричних методах аналізу: велика

швидкість, необоротність і перебіг реакції за кімнатної температури; стехіометричність реакції аналізованої речовини і титранту; наявність способу виявлення ТЕ; відсутність побічних процесів при титруванні.

Переваги титриметричних методів аналізу у порівнянні з гравіметричними:

- а) швидкість кількісного визначення речовини;
- б) відносна простота операцій і обладнання;
- в) можливість використання різних хіміко-аналітичних властивостей речовини (зокрема, кислотно-основних, окисно-відновних, здатність до осадження і комплексоутворення);
- г) достатня точність.

Умови використання титриметричних методів аналізу:

- а) наявність робочого розчину з точно відомим титром;
- б) точне вимірювання об'єму титранту при титруванні бюреткою і досліджуваного розчину піпеткою;
- в) точне визначення ТЕ;
- г) правильне обчислення результатів кількісного аналізу.

Методи титриметричного аналізу класифікують:

1) *за принципом виконання операцій (пряме титрування, непряме (обернене титрування – титрування надлишку і титрування замісника) і реверсне титрування);*

2) *за типом аналітичної реакції, яка проходить у процесі титрування (кислотно-основне титрування або протолітометрія, окисно-відновне або оксидиметрія, осаджувальне і комплексонометричне титрування);*

3) *за способом виконання операцій (окремих наважок і піпеткування).*

Пряме титрування використовують тоді, коли досліджувана речовина безпосередньо реагує з робочим розчином і є індикатор для виявлення ТЕ. Наприклад, досліджувана речовина – натрій гідроксид, а робочий розчин – хлоридна кислота, то при додаванні робочого розчину проходить безпосередня взаємодія речовин у розчині: $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.

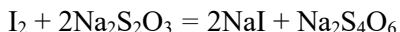
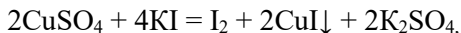
Непряме титрування, зокрема, обернене титрування (титрування надлишку) застосовують тоді, коли реакція між титрантом і досліджуваною речовиною проходить повільно, проходять побічні процеси, невидимий зовнішній ефект реакції

тощо. Наприклад, при кількісному визначенні вмісту кальцій карбонату у вапняку методом кислотно-основного титрування (протолітометричним методом) до точної наважки вапняку додають точний об'єм титрованого розчину хлоридної кислоти у надлишку, який, після закінчення реакції кальцій карбонату з гідроген хлоридом, відтитровують титрованим розчином лугу, наприклад, натрій гідроксиду:



Результати оберненого титрування завжди знаходять за різницею між взятою кількістю речовини еквівалента основної робочої речовини і кількістю речовини еквівалента її, яка залишилася після реакції робочої речовини з визначуваним компонентом.

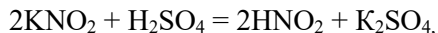
Титрування замісника використовують тоді, коли досліджувана речовина не взаємодіє з титрантом або взаємодіє в нестехіометричному співвідношенні, не реагує з індикатором тощо. Наприклад, визначення вмісту Купруму в солях Купруму (II) йодометричним методом ґрунтується на таких хімічних реакціях:



При цьому кількість речовини еквівалента купрум(II) сульфату дорівнює кількості речовини еквівалента динатрій триоксотіо-сульфату: $n(\text{CuSO}_4) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$

Титрування замісника використовують при визначенні вмісту окисників йодометричним методом, коли окисник безпосередньо не реагує з йодом при кількісному визначенні окисників титруванням калій манганатом (VII) тощо.

Реверсне титрування застосовують тоді, коли досліджувана речовина нестійка за даних умов титрування. Наприклад, визначення вмісту калій нітриту(II) – KNO_2 у технічному калій нітриті (II) за реакцією калій нітриту(II) з калій манганатом (VII) у присутності сульфатної кислоти дає занижені результати, оскільки калій нітрит(II) у кислому середовищі зазнає ряд окисно-відновних та інших перетворень:



З метою уникнення втрат користуються класичним методом Люнге, коли в конічну колбу для титрування поміщають точну аліквоту стандартного розчину калій манганату (VII), підкислюють його сульфатною кислотою (можна трохи підігріти), а в бюретку – водний розчин калій нітриту (II). Таким чином, титрують підкислений розчин калій манганату (VII) розчином калій нітриту (II) до зникнення забарвлення калій манганату(VII). (Операції гравіметричних і титриметричних методів аналізу потребують великої уваги і охайності в роботі).

3.2. Вимірювальний посуд

Для точного вимірювання об'ємів у кількісному аналізі застосовують бюретки, піпетки та мірні колби. Для наближеного вимірювання об'ємів використовують циліндри або мензурки.

Мірні циліндри і мензурки бувають різних об'ємів – від 10 до 2000 см³. На зовнішній стінці мірних циліндрів і мензурок нанесені поділki з цифрами, що вказують об'єм у см³. Рівень рідини потрібно вимірювати за меніском.

Бюретки служать для титрування і є пристроями для вимірювання точних об'ємів рідин. Вони являють собою циліндричні трубки із звуженим кінцем, до якого за допомогою гумової трубки приєднують відтягнуту скляну трубочку. На вільну частину гумової трубки надягають металевий затискач, натискаючи на який двома пальцями можна вилити рідину з бюретки. Іноді (замість затискача) в гумову трубку вставляють скляну кульку. Якщо злегка стиснути гумову трубку в тому місці, де міститься кулька, то між ним і трубкою утворюються вузькі канали, через які витікає рідина з бюретки.

Для титрування розчинами речовин, які руйнують гуму (наприклад, розчини йоду і калій перманганату), використовують бюретки зі скляними кранами.

Бюретки калібрують в кубічних сантиметрах (з точністю до 0,1 см³). Бюреткою можна відміряти об'єм розчину з точністю до 0,03-0,05 см³ (об'єм бюретки складової від 10 до 100 см³, найбільш зручні бюретки – об'ємом 25 і 50см³).

Перед заповненням бюретки робочим розчином її потрібно ретельно вимити. Необхідно особливо стежити, щоб на стінках бюретки не залишалось ні найменших слідів жиру тому, що при

виливанні рідини з бюретки на стінках залишаються краплі, і відміряний об'єм виявиться неточним.

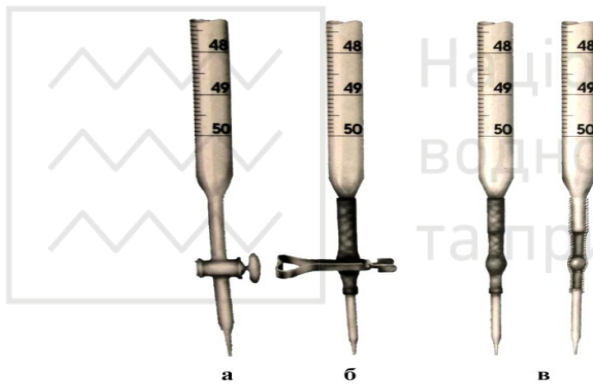


Рис. 3.1. Бюретки:

а - з краником; б - з металевим затискачем; в - зі скляною кулькою

Для того, щоб не чекати, поки вимита бюретка висохне, її для видалення води двічі ополіскують невеликою кількістю робочого розчину. Необхідно уважно стежити, щоб в нижній звуженій частині бюретки не залишалось бульбашок повітря. Щоб їх видалити, відкривають затискачі бюретки і дають рідині витікати сильним струменем у підставлену склянку. Для бюреток зі скляною кулькою потрібно перегнути догори нижню частину бюретки і випустити певну кількість рідини.

З бюреток зі скляним краном повітря випускають, зануривши кінчик бюретки у відповідний робочий розчин і прикривши кран, всмоктують трохи рідини через верхній отвір бюретки. Потім її наповнюють як зазвичай.

Поверхня рідини в бюретці являє собою ввігнуту площину, яку називають меніском. Відлік проводять таким чином, щоб очі вимірника знаходилися на одному рівні з меніском. Для того, щоб поверхню меніску було видно виразніше, позаду бюретки рекомендується розмістити відповідний екран, який обклеєний білим папером, нижня частина якого зафарбована чорною фарбою. Якщо рідина забарвлена, то відлік проводять за верхньою межею меніска бюретки. Якщо ж рідина безбарвна або прозора, то відлік об'єму проводиться за нижнім краєм меніску.

Слід пам'ятати, що похибка відліку за бюреткою – одна з

основних складових помилок при визначенні об'ємів робочих розчинів. Цю відповідальну операцію слід виконувати дуже ретельно. Виливати робочий розчин з бюретки необхідно не дуже швидко тому, що інакше він не встигатиме рівномірно стікати зі стінок бюретки та вимірювання об'єму буде неточним. З цієї ж причини відлік потрібно робити не раніше ніж через 30с після закінчення титрування. Перед кожним титруванням потрібно обов'язково встановлювати об'єм робочого розчину в бюретці на нульову відмітку.

Для отримання досить точних результатів титрування необхідно, щоб об'єм витраченого на титрування розчину не перевищував об'єму бюретки і в той же час не був занадто малий (тобто не менше 10 см³). Дійсно, в першому випадку довелося б бюретку наповнювати двічі, що спричинило б за собою подвоєння кількості відліків і значно знизило б точність визначення. У другому випадку неминучі похибки відліків становили б занадто велику частину від вимірюваної величини.

Наприклад, похибка у відліку на 0,02 см³ при загальному об'ємі вимірюваного розчину 20 см³ складає 0,1%, тоді як при об'ємі 2 см³ вона дорівнює вже 1%. Зазвичай, при титруванні намагаються брати такі об'єми і концентрації титрованого розчину, щоб на титрування його витрачалось 20–30 см³ відповідного робочого розчину.

При багаторазовому титруванні для зручності роботи бюретку, зазвичай, з'єднують безпосередньо з бутлем, який містить запасний робочий розчин. При цьому посудину з запасним розчином розміщують на полиці на такій висоті, щоб рівень рідини в бюретці був завжди нижчий, ніж рівень рідини в посудині. Тому бюретку можна наповнити, відкриваючи кран на бічній трубці бюретки. Розчин можна вливати в бюретку і при нагнітанні повітря в склянку за допомогою приєднаної до неї гумової груші.

Існують бюретки для напівмікро методу аналізу об'ємом 10 см³, а для мікрометоду – об'ємом 1-2 см³. Калібрування цих бюреток відповідає кубічним сантиметрам, їх десятим і сотим часткам. При відліку «на око» оцінюються і тисячні частки кубічного сантиметра (бажано при цьому використовувати лупу).

Піпетки служать для точного відбору певних об'ємів рідин (Рис.3.2). Це довгі вузькі трубки з відтягнутим носиком та калібровані, що нагадують за формою бюретки. У верхній вузькій

частині піпетки Мора є кільцева мітка, до якої піпетку наповнюють рідиною.

Піпетки Мора можуть бути об'ємом 100, 50, 25, 15, 10, 5 і 1 см³. Мікропіпетки бувають об'ємом від 1 до 5 см³. Ними можна відміряти об'єм рідин з точністю від 0,01 до 0,005 см³.

Рідину набирають в піпетку, всмоктуючи грушею. Перед наповненням досліджуванним розчином піпетку ретельно промивають, щоб видалити жир та інші забруднення і двічі ополіскують досліджуванним розчином для видалення води. Опісля тримають верхню частину піпетки великим та середнім пальцями правої руки, глибоко занурюють нижній кінець піпетки в рідину і всмоктують в піпетку розчин так, щоб рівень рідини піднявся приблизно на 2 см вище від мітки.

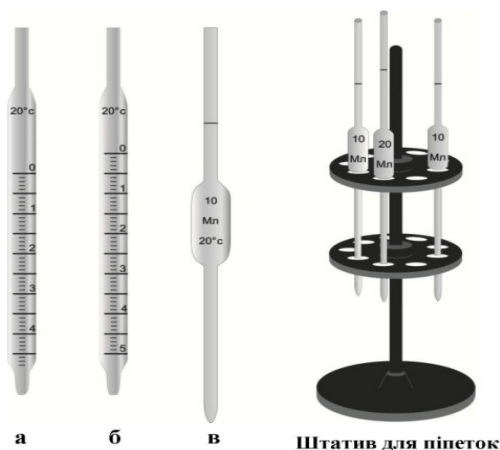


Рис.3.2. Піпетки:

а),б) градуйована піпетка, в) піпетка Мора

Після цього швидко закривають верхній отвір піпетки вказівним пальцем і послаблюють натиск таким чином, щоб рідина почала повільно опускатися до тих пір, поки нижній край меніска не торкнеться мітки. В цей момент палець знову притискають. Рівень прозорих рідин у піпетці відміряють за нижнім меніском, а непрозорих – за верхнім меніском (очі повинні перебувати на рівні мітки).

Піпетку переносять у задалегідь приготовлений посуд і, тримаючи її вертикально, дають рідині витікти. Потім торкаються

кінчиком піпетки до стінки посудини і чекають приблизно 15с. Після цього виймають піпетку з посудини, не звертаючи уваги на краплю, що залишається, оскільки піпетки калібрують за витіканням. Видувати цю краплю не потрібно. Шкідливі та отруйні рідини набирати в піпетку ротом заборонено. Для цього треба використовувати гумову грушу. Після завершення роботи піпетки промивають і розміщують в спеціальному штативі для зберігання піпеток.

Дозатори. В даний час випускають різні дозатори, які призначені для дозування розчинів. Дозатори бувають різних модифікацій: ДАР-115 (дозатор агресивних рідин) – з об'ємами доз 0,1-1,0 см³ і 1-10 см³; ДАР-115-2 з об'ємами доз 10-100 см³. Дозатор має швидкозамінні шприци з плавним регулюванням дози в середині кожного діапазону. Призначений для дозування водних розчинів солей, лугів, кислот (сульфатна, хлоридна, нітратна з концентрацією до 50%), органічних розчинників (хлороформ, чотирихлористий вуглець, ізоаміловий спирт) та інших рідких реактивів. Дозування проводять вручну або здійснюють автоматичне дозування в стандартні ємкості.

Дозатор лабораторний автоматичний однокомпонентний ЛАДА-1КМУ призначений для дозування різних водних розчинів, у тому числі слабоагресивних. Ємкості, які здійснюють дозування, подають до дозатора вручну. Цей дозатор має два такі діапазони доз: 0,5-5 см³ і 5-100 см³.

Шприц-дозатор ШД-111 призначений для відбору малих аліквот з отриманих витяжок ґрунтів, кормів і рослин, а також для автоматичного переносу їх в інші ємкості. Після видачі відібраної дози пристрій автоматично дозує розріджувач, який промиває шланг і забірну голку. Пристосований для відбору та дозування розчинів солей, кислот, лугів з концентрацією до 15%, органічних розчинників та інших рідин. Шприц-дозатор дозволяє регулювати дози відібраних рідин з інтервалом в 0,1 см³. Шприц-дозатор ШД-115 призначений для таких самих цілей, що і ШД-111, він має змінні шприци на 1-10 см³ (ШД-115-1) і на 5-50 см³ (ШД 115-2).

Мірні колби використовують для приготування титрованих розчинів, а також при розведенні досліджуваного розчину до визначеного об'єму.

Мірні колби (Рис.3.3) – це плоскодонні колби з довгим вузьким

горлом, на яке нанесена колова мітка (риска). На колбі вказаний її об'єм у кубічних сантиметрах за певної температури. Мірні колби бувають об'ємом від 50 до 1000 см³ і рідше – до 2000 см³. Вони мають притертий скляний корок або пристосований для закривання гумовий корок.

Мірна колба (як і будь-який вимірювальний посуд) повинна бути ретельно вимита, щоб при перемішуванні розчину не залишалися його краплі вище від мітки. При перемішуванні рідини в мірній колбі не можна тримати її за розширену частину, оскільки рідина в цьому випадку нагрівається від зіткнення з рукою, що впливає на точність вимірювання об'єму. Колбу слід тримати за горло великим і середнім пальцями правої руки, а вказівним пальцем притримувати корок і перевертати колбу кілька разів (якщо колба об'ємом понад 0,5 дм³, то її слід підтримувати пальцями лівої руки за дно через чисту суху серветку).



Рис.3.3. Мірні колби

Наповнюють мірну колбу спочатку через лійку, а перед міткою лійку прибирають і розчин доливають дуже обережно краплями, краще за допомогою піпетки до тих пір, поки нижній край меніска не торкнеться мітки. Очі спостерігача при цьому повинні бути на рівні мітки. Після доведення об'єму до мітки, колбу закривають корком і розчин ретельно перемішують.

Не дозволяється нагрівати розчини у мірних колбах.

Правила титрування з бюретки(мікробюретки)

1. Перед роботою бюретку (мікробюретку) необхідно два-три рази сполоснути невеликим об'ємом (2-3 см³) того розчину, який буде уній налитий, тобто розчином титранту; при цьому розчин виливають, зливаючи його частково через верхній кінець бюретки, а частково – через кран чи капіляр, який знаходиться

внизу бюретки. Цим розчином титранту повинна бути промита вся внутрішня поверхня бюретки, щоб під час наступного заповнення бюретки розчином титранту, він не змінював своєї концентрації за рахунок розбавлення водою, яка змочує стінки бюретки.

2. Бюретку закріплюють паралельно стержню штатива.

3. На основу штатива кладуть білу кафельну пластинку (можна листок білого паперу).

4. Перед титруванням визначають об'єм однієї краплі беретки. Для визначення об'єму краплі рідину в бюретці встановлюють на нульову поділку, потім відраховують 100 крапель і одержаний об'єм ділять на 100. Проводять не менше трьох таких визначень і беруть середнє значення з них. Величину краплі визначає діаметр кінчика капіляра. Діаметр отвору кінчика бюретки повинен бути таким, щоб за 1,5с витікав приблизно 1 см^3 рідини (при повністю відкритому крані). Взагалі при титруванні меніск повинен опускатися на 1 см по довжині пікали за 1с.

5. Перед титруванням кінчик бюретки зверху витирають фільтрувальним папером; для титрування опускають відтягнутий кінець бюретки (капіляр) у конічну колбу з аналізованим розчином так, щоб він був напрямлений у центр колби і майже весь знаходився у горлі колби за висотою, після закінчення титрування краплю знімають, торкаючись стінки колби для титрування кінцем бюретки.

6. Титрант додають краплями. Для цього лівою рукою відкривають кран або гумовий затвор бюретки і регулюють ним швидкість витікання робочого розчину, конічну колбу з розчином тримають за шийку правою рукою, постійно перемішуючи вміст її коловими рухами.

7. Після витікання розчину відлік поділок на шкалі бюретки роблять тільки через 1-2хв, щоб рідина, яка залишилася на стінках бюретки, спокійно стекла.

8. Відлік поділок на шкалі знімають за нижнім краєм меніска, якщо рідина безбарвна. При титруванні інтенсивно забарвленими розчинами (наприклад, розчином калій манганату (VII) KMnO_4 , йоду I_2 тощо) відлік роблять за верхнім краєм меніска. Якщо край меніска точно не збігається з поділкою на шкалі бюретки, то відраховують соті частини кубічного сантиметра (мілілітра) з точністю до 0,02-0,03 см^3 (або 0,02-

0,03 мл).

9. Кожне повторне титрування починають з нульової поділки на шкалі бюретки.

10. Для отримання достовірних результатів проводять не менше трьох титрувань. При ретельній роботі різниця у відліках становить соті частини кубічного сантиметра. У будь-якому випадку вона не повинна перевищувати 0,1 см³. Всі одержані відліки обов'язково записують у лабораторний журнал, навіть якщо вони й однакові.

Після закінчення роботи титрант із бюретки зливають у склянку з розчином його чи в інший посуд, бюретку промивають дистильованою водою, заливають дистильованою водою і закривають верхній отвір ковпачком для захисту від пилу. Якщо необхідні інші способи промивання бюретки, то вони обов'язково вказуються в методичних вказівках до роботи.

3.3. Кількісний склад розчинів у титриметричних методах

Способи вираження кількісного складу розчинів у титриметричних методах аналізу ґрунтуються на сталості об'єму розчину. Одиницею об'єму розчину є 1 м³ або похідні від нього (ЮПАК). Основною одиницею кількості речовини в СІ є моль.

Концентрація кількості речовини або молярна концентрація (позначається символом «С_м») речовини у розчині – це кількість речовини (X) у молях – ν(X), що міститься у розчині, поділена на об'єм (V) цього розчину

Форма запису:

$$C_m = \frac{\nu}{V},$$

де V(X_(розч)) – об'єм водного розчину цієї речовини, далі буде як V(X).

Оскільки ν(X) – це маса речовини m, поділена на молярну масу речовини M, то

$$C_m = \frac{m}{M \cdot V}$$

У СІ основною одиницею молярної концентрації речовини у розчині є моль/м³. Для практики рекомендовано використовувати моль/дм³ (похідна СІ) або моль/л (похідна, несистемна). Допускається також позначення «M» розчину.

Розчин з молярною концентрацією розчиненої речовини, рівною 1 моль/дм³, називається одномолярним розчином і позначається 1 М розчин.

Розчин з молярною концентрацією розчиненої речовини, рівною 0,1 моль/дм³, називається децимолярним розчином (0,1 М розчин).

Розчин з молярною концентрацією розчиненої речовини, рівною 0,01 моль/дм³, називається сантимольярним розчином (0,01 М розчин).

Розчин з молярною концентрацією розчиненої речовини, рівною 0,001 моль/дм³, називається мілімолярним розчином (0,001 М розчин).

Підписи склянок з розчинами реактивів:

0,1 М розчин КОН, 0,1 М розчин HNO₃.

Молярна концентрація речовини у розчині змінюється зі зміною температури.

У практиці титриметричного аналізу кількісний склад розчинів виражають переважно через *концентрацію* кількості речовини еквівалента або молярну концентрацію речовини еквівалента – це відношення кількості речовини еквівалента – $v_{\text{екв}}$ у розчині до об'єму цього розчину – $V(X)$,

Форма запису:

$$C_{\text{екв}} = \frac{v_{\text{екв}}}{V},$$
$$v_{\text{екв}} = \frac{m}{M_{\text{екв}} \cdot V}$$

Хімічні речовини реагують між собою в еквівалентних кількостях.

Еквівалентом речовини називається реальна або умовна її частина, еквівалентна одному йону H⁺ в кислотно-основній реакції або одному електрону в окисно-відновній реакції.

Число, що вказує на реальну долю частки речовини (наприклад – молекули), що являються еквівалентом в даній реакції, називається *фактором еквівалентності* ($f_{\text{екв}}$).

Величину $f_{\text{екв}}$ розраховують на основі стехіометрії реакції $f_{\text{екв}} \leq 1$.

Маса моля еквівалента називається молярною масою еквівалента ($M_{\text{екв}}$). Величину $M_{\text{екв}}$ розраховують за формулою:

$$M_{\text{екв}} = M \cdot f_{\text{екв}}$$

ЮПАК рекомендує розчин, що містить 1 моль речовини еквівалента $f_{\text{екв}}(X)X$ в 1 дм³, називати «нормальним» розчином:

Одиницею вимірювання концентрації «нормального» розчину є

моль/м³, а для практичного використання рекомендується моль/дм³ або моль/л.

Розчин з $C_{\text{екв}} = 1$ моль/дм³ називається однонормальним розчином.

Розчин з $C_{\text{екв}} = 0,1$ моль/дм³ називається децинормальним розчином.

Розчин з $C_{\text{екв}} = 0,01$ моль/дм³ називається сантинормальним розчином.

Розчин з $C_{\text{екв}} = 0,001$ моль/дм³ називається мілінормальним розчином.

Використання терміну «нормальний» має сенс лише тоді, коли фактор еквівалентності менший за одиницю. Якщо фактор еквівалентності дорівнює одиниці, тоді доцільно використовувати термін «молярний».

Використання розчинів нормальної концентрації має ті переваги, що в рівних об'ємах розчинів рівних нормальних концентрацій містяться еквівалентні кількості речовин, які реагують між собою без залишку.

Тому, наприклад, для нейтралізації 20 см³ розчину сульфатної кислоти з нормальною концентрацією речовини еквівалента 0,1 моль/дм³ ($f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$) необхідно додати 20 см³ розчину натрій гідроксиду NaOH з молярною концентрацією речовини еквівалента 0,1 моль/дм³ ($f_{\text{екв}}(\text{NaOH}) = 1$).

Якщо нормальні концентрації розчинів нерівні, то об'єми розчинів, наприклад, кислоти і лугу, які повністю реагують між собою, обернено пропорційні їх концентраціям, тобто

$$\begin{aligned} C_{\text{екв}}(\text{кислоти}) \cdot V(\text{кислоти}) &= C_{\text{екв}}(\text{лугу}) \cdot V(\text{лугу}) \text{ або} \\ C_{\text{екв1}}(\text{кислоти}) \cdot V_1(\text{кислоти}) &= C_{\text{екв2}}(\text{лугу}) \cdot V_2(\text{лугу}), \text{ або} \\ C_{\text{екв1}} \cdot V_1 &= C_{\text{екв2}} \cdot V_2 \end{aligned}$$

Склянки з розчинами, маркованими в одиницях нормальної концентрації, підписують, наприклад, так:

$$0,1000 \text{ Н } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (f_{\text{екв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6);$$

$$0,1000 \text{ Н } \text{H}_2\text{SO}_4 (f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2);$$

$$0,1000 \text{ Н } \text{KMnO}_4 (f_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) = 1/5);$$

$$0,1000 \text{ Н } \text{KMnO}_4 (f_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) = 1/5).$$

У титриметричному аналізі використовують також розчини, концентрацію яких виражають у вигляді титру або титру за

визначуваною речовиною.

Титр розчину – це маса речовини X , яка міститься в 1 см^3 або 1 мл розчину.

Позначення: $T(X)$, одиниці вимірювання: г/см^3 (г/мл – несистемна) і обчислюють до чотирьох значущих цифр. (Нулі, що стоять спереду десяткового дробу у виразі, наприклад, $T(\text{HCl}) = 0,004586 \text{ г/см}^3$ не є значущими, а лише показують, на якому місці стоїть перша значуща цифра. У нашому прикладі перша значуща цифра стоїть на третьому місці після коми.)

У практиці виробництва при масових аналізах титр робочого розчину виражають за визначуваним компонентом.

Титр робочого розчину за визначуваним компонентом – це маса визначуваного компонента (X), яка еквівалентна масі титранту (V), що міститься в 1 см^3 (1 мл) розчину.

Позначення: $T(V/X)$, одиниці вимірювання: г/см^3 (г/мл).

Наприклад, $T(\text{KOH/HCl}) = 0,004587 \text{ г/см}^3$.

Іноді концентрацію розчинів виражають у вигляді поправочного коефіцієнта K . Знаючи практичну (справжню) молярну концентрацію речовини еквівалента, розраховують поправочний коефіцієнт K , відношення концентрації практичної до молярної концентрації речовини еквівалента теоретичної:

$$K = m_{\text{практична}}(X) / m_{\text{теоретична}}(X)$$

$$K = \frac{C_{\text{екв.прак}}}{C_{\text{екв.теор}}}$$

Наприклад, молярна концентрація речовини еквівалента калій гідроксиду дорівнює $0,1087 \text{ моль/дм}^3$ і треба привести її точно до $0,1 \text{ М}$ розчину, то $K = 0,1087/0,1 = 1,0870$. Якщо на титрування витрачається $20,00 \text{ см}^3$ розчину KOH з $K = 1,0870$, то точно $0,1 \text{ М}$ розчину це буде:

$$V(\text{KOH}) = V(\text{KOH}) \cdot K = 20,00 \cdot 1,0870 = 21,74 \text{ (см}^3\text{)}.$$

3.4. Поділ розчинів у титриметричних методах аналізу за способом приготування і призначенням

За способом приготування розрізняють первинні стандартні розчини (розчини з приготовленим титром, установочні розчини) і вторинні стандартні розчини або стандартизовані (розчини зі встановленим титром). Первинні стандартні розчини (розчини з

приготовленим титром) готують шляхом розчинення точної наважки первинної стандартної речовини (вихідної речовини) і розведенням одержаного розчину до точного об'єму, тобто одержують розчин з точно відомою концентрацією реагенту.

Для приготування первинних стандартних розчинів використовують первинні стандартні речовини або вихідні речовини і мірні колби.

Вимоги до первинних стандартних речовин: кваліфікація «х.ч.»; стійкі на повітрі і в розчині; мають хімічну формулу, яка відповідає хімічному складу речовини; велика молярна маса речовини еквівалента; добре розчиняються у воді, форма речовини зручна для взяття наважки; взаємодіють з аналізованою речовиною за строго визначеним рівнянням і з відносно великою швидкістю.

Первинні стандартні розчини готують із таких речовин:

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KCl , NaCl , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ (янтарна кислота), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (оксалатна кислота-вода(1/2)) тощо.

Концентрацію первинного стандартного розчину розраховують, виходячи з маси первинної стандартної речовини і об'єму приготовленого розчину.

Вторинні стандартні розчини або стандартизовані (розчини зі встановленим титром) – це розчини, концентрацію яких устанавлюють за первинними стандартними розчинами.

Вторинні стандартні розчини готують із таких речовин: HCl , H_2SO_4 , NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ тощо, які не відповідають вимогам до вихідних речовин, оскільки не можна точно зважити у чистому вигляді, бо леткі (наприклад, HCl), поглинають воду або карбон (IV) оксид з повітря (наприклад, NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$), окиснюють різні речовини, які є у воді, (наприклад, KMnO_4) тощо. Тому концентрацію таких розчинів устанавлюють за розчинами з приготовленим титром або за первинними стандартними розчинами, і такі розчини називають вторинними стандартними розчинами або стандартизованими.

Іноді для стандартизації розчинів використовують вторинні стандартні розчини, тобто стандартизовані розчини речовин, які взаємодіють із титрантом. Наприклад, стандартизацію розчину хлоридної кислоти можна проводити за стандартизованим розчином натрій гідроксиду.

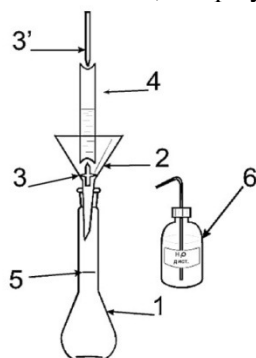
Стандартизація – це процес знаходження концентрації активного реагента у розчині, який здійснюється титруванням відомої кількості речовини. *Розчин із точно відомою концентрацією хімічно активної речовини або з точно відомим титром називається стандартним.*

За призначенням розчини бувають установочні і робочі або титранти.

Установочні розчини – це розчини, які приготовлені з первинних стандартних речовин і які використовують для стандартизації робочого розчину, тобто для встановлення концентрації або титру робочого розчину, або титранту. На очищення первинних стандартних речовин витрачається багато часу, тому як робочі розчини первинні стандартні розчини використовуються рідко.

Робочі розчини або титранти – це розчини точно відомої концентрації (стандартизовані), які використовують для визначення концентрації невідомої речовини у розчині, тобто це титровані розчини для визначення концентрації досліджуваної речовини.

У практиці титриметричного аналізу для приготування стандартних розчинів також використовують «стандарт-титри» (або фіксанали). Стандарт-титр – це точна порція розчину або твердої речовини, яка містить 0,1000 моль речовини еквівалента у скляній ампулі, розрахована для приготування розчинів об'ємом 1 дм³ (1 л) з молярною концентрацією речовини еквівалента 0,1000 моль/дм³. Отже, одержують розчини з $C_n = 0,1000$ моль/дм³.



- Умовні позначення:
- 1 – мірна колба;
 - 2 – хімічна лійка;
 - 3, 3' – бойки;
 - 4 – ампула із фіксаналом;
 - 5 – мітка;
 - 6 – промивалка із дистильованою водою

Рис. 3.4. Приготування розчину із фіксаналу

(Термін зберігання стандарт-титрів залежить від природи речовини і її агрегатного стану.) Стандарт-титри є кислоти

(наприклад, HCl , H_2SO_4 , HNO_3), основи (наприклад, NaOH , KOH), солі (наприклад, KCl , NaCl , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), оксиди (наприклад, CaO , ZnO).

Перед приготуванням розчину із стандарт-титру знімають етикетку зі скляної ампули і її ретельно промивають зверху водопровідною, а потім дистильованою водою.

Приготування стандартного розчину із стандарт-титру полягає у тому, щоб кількісно перенести вміст ампули у мірну колбу місткістю 1 дм^3 і довести отриманий розчин до риски дистильованою водою (рис.3.4). З цією метою у горло мірної колби вставляють лійку зі спеціальним щупом (бойком), за допомогою якого проколюють тонкостінне дно ампули. Потім за допомогою гострої скляної палички пробивають стінку ампули у невеликому заглибленні у верхній її частині. Через утворений отвір обмивають внутрішню поверхню ампули струменем дистильованої води із промивалки. Лійку також багаторазово споліскують водою і виймають із колби. Одержаний розчин доводять до риски дистильованою водою і ретельно перемішують.

Це швидкий і зручний спосіб приготування розчинів, необхідних в аналітичній хімії.

3.5. Обчислення в титриметричних методах аналізу

1. Наважки речовини за відомим титром розчину:

$$m(X) = T(X) \cdot V(X),$$

де $V(X)$ – точний об'єм водного розчину цієї речовини.

2. Титру розчину за наважкою речовини: $T_x = \frac{m_x}{V_x}$.

3. Молярної концентрації речовини еквівалента за титром розчину:

$$C_{\text{екв}(x)} = \frac{T_{(x)} \cdot 1000}{M_{\text{екв}(x)}}$$

4. Титру розчину за молярною концентрацією речовини еквівалента:

$$T_{(x)} = \frac{M_{\text{екв}(x)} \cdot C_{\text{екв}(x)}}{1000}$$

5. Наважки за молярною концентрацією речовини еквівалента:

$$m_{(x)} = \frac{M_{\text{екв}(x)} \cdot C_{\text{екв}(x)} \cdot V_{(x)}}{1000}$$

Якщо речовина, яку аналізують, має домішки і відома приблизна масова частка (у %) основного компонента в ній, то наважку цієї аналізованої речовини – $m(a)$ розраховують за формулою:

$$m_{(x)} = \frac{M_{\text{екв}(x)} \cdot C_{\text{екв}(x)} \cdot V_{(x)} \cdot 100}{1000 \cdot W_{(x)}}$$

Якщо речовина, яку аналізують, рідина з відомою густиною ρ і приближною масовою часткою (w %) основного компонента в ній, то об'єм аналізованої речовини – $V(a)$ розраховують за формулою:

$$V_{(a)} = \frac{M_{\text{екв}(x)} \cdot C_{\text{екв}(x)} \cdot V_{(x)} \cdot 100}{1000 \cdot W_{(x)} \cdot \rho_{(x)}}$$

6. Титру робочого розчину (р) за аналізованою речовиною (а), якщо відома молярна концентрація речовини еквівалента робочого розчину:

$$T_{p/a} = \frac{M_{\text{екв}(a)} \cdot C_{\text{екв}(p)}}{1000}$$

В основі всіх обчислень у титриметричних методах аналізу лежить закон еквівалентів, згідно з яким у ТЕ

$$C_{\text{екв}1} \cdot V_1 = C_{\text{екв}2} \cdot V_2$$

У титриметричних методах аналізу концентрацію розчинів обчислюють до четвертої значущої цифри після коми.

Нулі після коми не враховуються, а лише вказують на якому місці стоїть перша значуща цифра.

Але $c(\text{HCl}) = 0,1000$ моль/дм³ – чотири значущі цифри, якщо розчин приготований із стандарт-титру (фіксанальний розчин). Тут нулі – значущі цифри.

Результати аналізу представляють у вигляді вмісту речовини (у г, у %). Обчислення вмісту речовини залежить від прийому титрування, способу визначення та вираження концентрації титранту.

Якщо вміст визначуваної речовини ($m(A)$, г) розраховують при прямому титруванні її (або титруванні замісника) методом окремих наважок, то обчислення ведуть за формулою:

$$m(A) = \frac{M_{\text{екв}(A)} \cdot C_{\text{екв}(B)} \cdot V(B)}{1000},$$

де $M_{\text{екв}(A)}$ – молярна маса речовини еквівалента А, тобто речовини, яку визначають;

$C_{\text{екв}(B)}$ – молярна концентрація речовини еквівалента титранту В

у розчині,

$V(B)$ – об'єм водного розчину титранту B .

Якщо вміст визначуваної речовини (A) представляють у вигляді масової частки – $W(\%)(A)$ при прямому титруванні (або титруванні замісника) методом окремих наважок, то обчислення ведуть за формулою:

$$W(A) = \frac{M_{\text{екв}}(A) \cdot C_{\text{екв}}(B) \cdot V(B) \cdot 100}{1000 \cdot m(A)},$$

де $m(A)$ – наважка речовини A , яку аналізують, г.

Обчислення ведуть за формулою:

$$m(A) = \frac{[M_{\text{екв}}(A) \cdot C_{\text{екв}}(B) \cdot V(B) \cdot V_k(A)]}{1000 \cdot V_n(A)}.$$

Якщо вміст визначуваної речовини – $m(A)$ розраховують у грамах при прямому титруванні (або титруванні замісника) способом піпеткування,

де $V_k(A)$ – об'єм колби, загальний об'єм розчину аналізованої речовини, см^3 ,

$V_n(A)$ – об'єм піпетки, об'єм аліквоти розчину аналізованої речовини, який беруть для окремого титрування, см^3 .

Обчислення ведуть за формулою:

$$W(A) = \frac{M_{\text{екв}}(A) \cdot C_{\text{екв}}(B) \cdot V(B) \cdot V_k(A) \cdot 100}{1000 \cdot V_n(A) \cdot m(A)}$$

Якщо вміст визначуваної речовини (A) представляють у вигляді масової частки ($y\%$) при прямому титруванні (або титруванні замісника) способом піпеткування.

При оберненому титруванні використовують розчини двох титрантів B_1 і B_2 з молярними концентраціями речовини еквівалента $C_{\text{екв}}(B_1)$ $C_{\text{екв}}(B_2)$ відповідно.

Якщо використовують метод окремих наважок, то обчислення маси аналізованої речовини – ($m(A)$, г) ведуть за формулою:

$$m(A) = \frac{M_{\text{екв}}(A) \cdot [C_{\text{екв}}(B_1) \cdot V(B_1) - C_{\text{екв}}(B_2) \cdot V(B_2)]}{1000}$$

Якщо використовують спосіб піпеткування, то розрахунки ведуть за формулами:

$$m(A) = \frac{M_{\text{екв}}(A) \cdot [C_{\text{екв}}(B_1) \cdot V(B_1) - C_{\text{екв}}(B_2) \cdot V(B_2)] \cdot V_k(A)}{1000 \cdot V_n(A)},$$

$$w(\%)(A) = \frac{M_{\text{екв}}(A) \cdot [C_{\text{екв}}(B_1) \cdot V(B_1) - C_{\text{екв}}(B_2) \cdot V(B_2)] \cdot V_K(A)}{1000 \cdot V_n(A) \cdot m(A)} \cdot 100\%$$

Вміст речовини (у %) обчислюють до сотих частин відсотка.
Наприклад, $w(\%)(\text{H}_2\text{SO}_4) = 89,90$.

Задача 11. Обчислити молярну концентрацію речовини еквівалента калій карбонату K_2CO_3 у розчині, 1 дм³ якого містить речовину K_2CO_3 масою 1,3821 г.

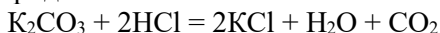
Дано:

$$m(\text{K}_2\text{CO}_3) = 1,3821 \text{ г.}$$

$$C_{\text{екв}}(1/2\text{K}_2\text{CO}_3) = ?$$

Розв'язування:

1) Запис рівняння хімічної реакції взаємодії калій карбонату з хлоридною кислотою:



$$1 \text{ моль} \qquad \qquad 2 \text{ моль}$$

$$v(\text{K}_2\text{CO}_3) : v(\text{HCl}) = 1 : 2$$

2) Визначення фактора еквівалентності та молярної маси речовини еквівалента K_2CO_3 :

$$f_{\text{екв}}(\text{K}_2\text{CO}_3) = 1/2$$

$$M(1/2\text{K}_2\text{CO}_3) = 1/2 \cdot 138,213 \text{ г/моль} = 69,106 \text{ г/моль}$$

3) Яка молярна концентрація речовини еквівалента калій карбонату у цьому розчині?

$$m(\text{K}_2\text{CO}_3) = M(1/2\text{K}_2\text{CO}_3) \cdot C_{\text{екв}}(1/2\text{K}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{K}_2\text{CO}_3)$$

$$C_{\text{екв}}(1/2\text{K}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{K}_2\text{CO}_3)}{M(1/2\text{K}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{K}_2\text{CO}_3)} = \frac{1,3821 \text{ г}}{69,106 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ дм}^3} = 0,02 \text{ моль/дм}^3$$

Відповідь: 0,02 моль/дм³.

Контрольні запитання

1. Основні операції титриметричних методів аналізу.
2. Сформулюйте і запишіть закон еквівалентів. Поняття про ТЕ.
3. Умови титриметричних методів аналізу.
4. Назвіть методи титриметричного аналізу за принципом виконання операцій.
5. Вкажіть методи титриметричного аналізу за типом аналітичної реакції.
6. Поняття про молярну концентрацію речовини і молярну концентрацію речовини еквівалента у розчині та їх розрахунки.

7. Поняття про титр розчину, титр робочого розчину за аналізованою речовиною та їх розрахунки.

8. Вимірювальний посуд та його призначення.

9. Калібрування та перевірка вимірювального посуду.

10. Первинні стандартні речовини та вимоги до них.

11. Первинні стандартні і стандартизовані розчини. Вихідні і робочі (титранти) розчини в титриметричних методах аналізу.

12. Стандарт-титри в титриметричних методах аналізу.

13. Поняття про поправочний коефіцієнт та його значення.

14. Способи визначення вмісту визначуваної речовини в титриметричних методах аналізу.

15. Способи представлення результатів аналізу в титриметричних методах аналізу.

Завдання для самостійного розв'язування

1. Обчислити молярну концентрацію речовини калій гідроксиду (KOH) у розчині, в 1 дм^3 якого міститься речовина масою 8,40 г. Відповідь: $0,15 \text{ моль/дм}^3$.

2. Знайти молярну концентрацію речовини дигідроген тетраоксо-сульфату (H_2SO_4) у розчині, в 1 дм^3 якого міститься речовина масою 980 г. Відповідь: 10 моль/дм^3 .

3. Знайти молярну концентрацію речовини натрій гідроксиду (NaOH) у розчині, в 1 дм^3 якого міститься речовина масою 400 г. Відповідь: 10 моль/дм^3 .

4. Знайти молярну концентрацію речовини моногідроген триоксо-нітрату (HNO_3) у розчині, в 1 дм^3 якого міститься речовина масою 25,20 г. Відповідь: $0,40 \text{ моль/дм}^3$.

5. Знайти молярну концентрацію речовини гідроген хлориду (HCl) у розчині, в 1 дм^3 якого міститься речовина масою 182,25 г. Відповідь: $2,50 \text{ моль/дм}^3$.

6. Знайти молярну концентрацію речовини тригідроген тетра-оксофосфату (H_3PO_4) у розчині, в 1 дм^3 якого міститься речовина масою 882 г. Відповідь: 9 моль/дм^3 .

7. Знайти молярну концентрацію речовини тригідроген тетра-оксофосфату (H_3PO_4) у розчині, в 1 дм^3 якого міститься речовина масою 49 г. Відповідь: $0,5 \text{ моль/дм}^3$.

8. Розрахувати молярну концентрацію речовини натрій карбонату (Na_2CO_3) у розчині, в 1 дм^3 якого міститься речовина масою 53 г.

Відповідь: 0,5 моль/дм³.

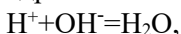
9. Знайти молярну концентрацію речовини дигідроген тетраоксо-сульфату (H₂SO₄) у розчині, в 1 дм³ якого міститься речовина масою 110,250 г. Відповідь: 1,125 моль/дм³.

10. Знайти молярну концентрацію речовини калій гідроксиду (KOH) у розчині, 1 дм³ якого міститься речовина масою 14,0 г. Відповідь: 0,25 моль/дм³.

11. Знайти молярну концентрацію речовини натрій хлориду (NaCl) у розчині, в 1 дм³ якого міститься речовина масою 29,25 г. Відповідь: 0,5 моль/дм³.

3.6. Кислотно-основне титрування (метод нейтралізації)

Цей метод титриметричного аналізу включає всі аналітичні визначення, в основі яких лежить реакція між іоном гідрогену й гідроксид-іоном або іоном гідроксонію та гідроксид іоном.



Методом нейтралізації проводять кількісне визначення кислот (титруючи їхніми основами), основ (титруючи їхніми кислотами), солей, що мають у розчині кислоту або лужну реакцію, і ряд інших сполук.

Розрізняють ацидиметричне титрування (від *acidium* – кислота), у якому в якості титранта використовують розчини кислот, найчастіше сульфатної або хлоридної кислоти, і алкаліметричне титрування (від *alcalis* – луг), де титрантом служать розчини лугів гідроксиду натрію або калію.

У ході титрування змінюється концентрація гідроген йонів і гідроксидних йонів у розчині. У точці еквівалентності концентрації йонів гідрогену і гідроксидних йонів повинні бути рівні:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-].$$

Однак це можливо тільки при взаємодії сильної кислоти й сильної основи. Якщо в реакції бере участь слабка основа або слабка кислота, у точці еквівалентності спостерігається деякий надлишок йонів гідрогену або гідроксидних йонів, тобто точка еквівалентності не збігається повністю із точкою нейтралізації. Причини цього відхилення розглянуті нижче.

Точку еквівалентності при кислотно-основному титруванні визначають за допомогою хімічних індикаторів або фізико-хімічних

методів. Більша частина кислотно-основних індикаторів існує у двох формах, що мають різне забарвлення, причому перехід з однієї форми в іншу пов'язаний зі зміною концентрації іонів гідрогену, тобто рН середовища. Цей перехід може бути обумовлений перетворенням не дисоційованої форми індикатора в дисоційовану або зміною електронної структури органічної молекули.

Наприклад, метиловий жовтогарячий – натрієва сіль 4-диметил-аміноазобензол-4-сульфо кислоти забарвлює лужний розчин в жовтий колір. При підкисленні колір розчину змінюється в рожево-червоний внаслідок утворення хіноїдного з'єднання.

Зміна забарвлення відбувається в певному інтервалі рН: починається при рН = 4,4 і закінчується при рН = 3,1. Інтервал значень рН, у якому змінюється забарвлення індикатора, називають інтервалом переходу індикатора. Кожен індикатор має свій інтервал переходу, що залежить від особливостей його структури. Інша характеристика індикатора – показник титрування рТ. Це значення рН, при якому половина молекул індикатора перейшла в іншу форму. Для метилового жовтогарячого рТ = 4, тобто при рН = 4 половина молекул індикатора перебуває в азоформі, а половина - у хіноїдній формі. Деякі кислотно-основні індикатори представлені в табл.3.1.

Таблиця 3.1

Характеристика найважливіших кислотно-основних індикаторів

<i>Назва</i>	<i>Інтервал переходу, рН</i>	<i>Зміна кольору індикатора</i>
Метиловий-жовтогарячий	3,0-4,4	Рожево-червоний - оранжево-жовтий
Конго червоний	3,0 – 5,2	Синьо-фіолетово - червоний
Метиловий червоний	4,4 – 6,2	Червоно – жовтий
Лакмус	5,0 – 8,0	Червоно – синій
Нейтральний червоний	6,8 – 8,0	Червоно – жовтий
Бромтимоловий	6,0 – 7,6	Жовто – синій
Фенолфталеїн	8,2 – 10,0	Безбарвно – червоно-фіолетовий
Тимолфталеїн	9,4 – 10,6	Безбарвно – синій

Ці індикатори мають інтервали переходу при різних значеннях рН, їх застосовують у різних випадках титрування. Розглянемо, як змінюється величина рН розчину в процесі титрування.

При титруванні сильної кислоти сильним лугом знижується

концентрація іонів гідрогену H^+ . Наприклад, в колбу для титрування поміщують 20 мл 0,1 н розчину HCl , і титрують із бюретки 0,1 н розчином $NaOH$. Якщо зобразити хід титрування графічно, відкладаючи по осі абсцис об'єм доданого розчину $NaOH$ (V), а по осі ординат – pH розчину (Рис. 3.5), то до початку титрування, де $V_{NaOH} = 0$, $pH = 1$. $[H^+] = 0,1$, $pH = -\lg 10^{-1} = 1$.

У міру титрування концентрація іонів гідрогену $[H^+]$ буде знижуватися, зміниться відповідно й pH розчину. Для спрощення розрахунків не будемо враховувати розведення розчину кислоти й прийемо, що кислота повністю дисоційована, тобто $[HCl] = [H^+] + [Cl^-]$.

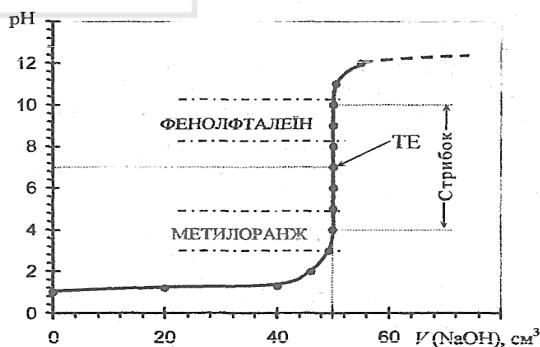


Рис.3.5. Крива титрування сильної кислоти (HCl) сильним лугом ($NaOH$):

V – об'єм доданого розчину $NaOH$, мл, pH – кислотність титрованого розчину (в одиницях pH)

Коли до кислоти додано 18 мл 0,1 н. розчину $NaOH$, тобто 90% від кількості, необхідного для нейтралізації, залишиться 10% кислоти від вихідної кількості, тобто концентрація її буде 0,01 г-екв/л, $[H^+] = 0,01$ і $pH = 2$. Коли буде додано 99% лугу ($V = 19,8$ мол), концентрація HCl знижується до 0,001 г-екв/л, $[H^+] = 0,001$ і $pH = 3$. При додаванні 99,9% лугу ($V = 19,98$ мл) концентрація HCl складе 0,0001 г-екв/л, $[H^+] = 0,0001$ і $pH = 4$.

При додаванні 20 мл 0,1 н. розчину $NaOH$ у розчин буде еквівалентна кислоті кількість лугу – досягнута *точка еквівалентності*. Відбулася нейтралізація кислоти, pH розчину дорівнює 7. Якщо після досягнення точки еквівалентності додати до розчину ще 0,02 мл 01 н. розчину $NaOH$ (перетитрувати розчин), з'явиться надлишок іонів OH^- , реакція розчину стане лужною,

pH = 10. Якщо продовжувати додавати розчин лугу, концентрація OH⁻ буде зростати й pH збільшуватися. При V=20,2 мл, pH = 11; при V = 22 мл, pH = 12. Лужність буде зростати, поки не досягне значення, що відповідає 0,1 н. розчину NaOH (pH = 13).

Із кривої титрування видно, що точка еквівалентності збігається із точкою нейтралізації, причому поблизу закінчення титрування відбувається дуже різкий стрибок pH. Якщо врахувати, що об'єм краплі становить приблизно 0,04 мл, то видно, що при додаванні однієї краплі в момент нейтралізації pH змінюється на 6 одиниць (від 4 до 10).

Така різка зміна pH, викликана додаванням останньої краплі робочого розчину, називається *стрибком титрування*. Чим більше інтервал зміни pH, тим з більшою точністю можна провести титрування.

При титруванні лугу кислотою крива титрування зберігає той же характер, але pH на початку титрування дорівнює 13, а наближення до точки еквівалентності йде від pH = 10.

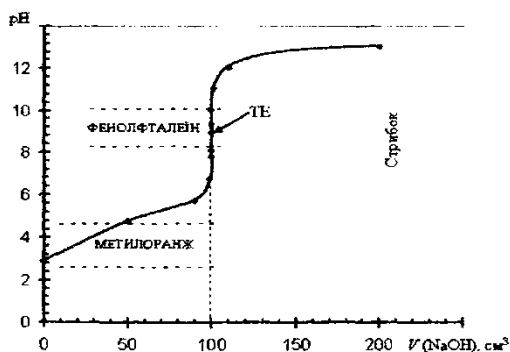
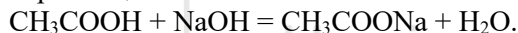


Рис.3.6. Крива титрування слабкої кислоти сильною основою

Як індикатор тут можна застосовувати ті сполуки, які змінюють свій колір у межах pH від 4 до 10, тобто в межах стрибка титрування. Такими індикаторами є метиловий оранжевий і фенолфталеїн.

При титруванні сильної кислоти сильною основою (і навпаки) утворюються солі, які не гідролізуються. У точці еквівалентності розчин містить ці солі.

При титруванні слабкої кислоти сильною основою, наприклад, розчину ацетатної кислоти розчином гідроксиду натрію, відбувається нейтралізація:



У точці еквівалентності розчин містить ацетат натрію – сіль сильної основи й слабкої кислоти, що гідролізується, утворюючи гідроксид-йони (рис.3.6). Точка еквівалентності не збігається із точкою нейтралізації. У точці еквівалентності $\text{pH}=8,9$, тобто титрування закінчується в слаболужному середовищі. Крім того, стрибок титрування тут значно менший, ніж у розглянутому вище прикладі титрування сильної кислоти сильним лугом. Якщо побудувати криву титрування 0,1 н. розчину кислоти 0,1 н. розчином гідроксиду натрію, то при додаванні лугу pH зміниться від 7,8 до 10. У цьому інтервалі pH змінює забарвлення фенолфталеїн, не метиловий червоний, застосування якого приведе до значної помилки.

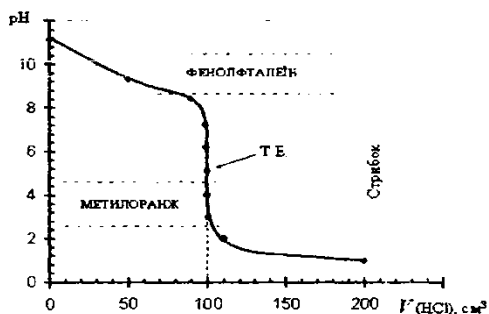
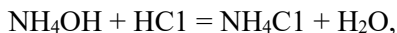


Рис.3.7. Крива титрування слабкої основи сильною кислотою

При титруванні слабкої основи сильною кислотою, наприклад, розчину амоніаку розчином хлоридної кислоти у точці еквівалентності:



розчин містить хлорид амонію – сіль сильної кислоти й слабкої основи, що гідролізується, утворюючи йони гідрогену H^+ . Тому й тут точка еквівалентності не збігається із точкою нейтралізації. У точці еквівалентності $\text{pH} = 5,1$, тобто титрування закінчується в слабокислому середовищі. Область стрибка pH – від 6,25 до 4. Тому як індикатор тут застосовують метиловий оранжевий або метиловий червоний (рис.3.7).

Таким чином, більшість кількісних визначень, що зустрічаються на практиці, методом нейтралізації можна звести до трьох випадків:

1. Титрування сильної кислоти сильною основою або сильною основою сильної кислоти. У точці еквівалентності $pH=7$. Індикатори: метиловий оранжевий, метиловий червоний, фенолфталеїн.

2. Титрування слабкої кислоти сильною основою. У точці еквівалентності $pH > 7$ (слаболужна область). Індикатором є фенолфталеїн.

3. Титрування слабкої основи сильною кислотою. У точці еквівалентності $pH < 7$ (слабокисла область). Індикатори: метиловий червоний, метиловий оранжевий.

3.6.1. Ацидиметрія. Виготовлення розчину хлоридної кислоти та його стандартизація за бурою (динатрій гептаокситетраборат натрію)

Розчин хлоридної кислоти готують з розбавлених розчинів, а не з концентрованого розчину, оскільки така хлоридна кислота «димить» на повітрі.

1. Визначають ареометром густину наявного розчину хлоридної кислоти.

2. Знаходять у довіднику масову частку гідрогенхлориду у цьому розчині хлоридної кислоти.

3. Розраховують об'єм водного розчину цієї кислоти, необхідного, наприклад, для приготування 100 мл 0,1 н розчину HCl.

Оскільки $f_{\text{екв}}(\text{HCl})=1$, то молярна маса речовини еквівалента гідрогенхлориду дорівнює молярній масі (36,5).

Нехай необхідно виготовити 100 мл розчину хлоридної кислоти з молярною концентрацією речовини еквівалента 0,1 моль/дм³.

Ареометром вимірюємо густину наявного в лабораторії розбавленого розчину хлоридної кислоти. За таблицею визначаємо її масову частку (наприклад, $w(\text{HCl})=20\%$).

Розраховуємо масу гідрогенхлориду, необхідну для приготування 100 мл 0,1 н розчину.

$$m_{(\text{HCl})} = \frac{C_{\text{екв}(\text{HCl})} \cdot M_{\text{екв}(\text{HCl})} \cdot V}{1000} = \frac{0,1 \cdot 36,5 \cdot 100}{1000} = 0,365 \text{ г}$$

Розраховуємо масу заданого розчину HCl, щоб вона містила розраховану масу гідрогенхлориду:

$$m_{(p-\text{н}HCl)} = \frac{m(HCl)}{W(HCl)} \cdot 100\% = \frac{0,365}{20} \cdot 100 = 1,825 \text{ г}$$

Розраховуємо об'єм розчину за відомою густиною:

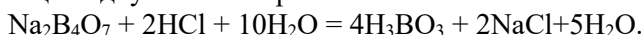
$$V_{(HCl)} = \frac{m(HCl)}{\rho(HCl)} = \frac{1,825}{1,098} = 1,66 \text{ мл.}$$

Приготування розчину

Налити дистильованої води на 1/3 об'єму мірної колби об'ємом 100 мл. Долити розрахований об'єм вихідного розчину хлоридної кислоти з бюретки або піпетки, перемішуючи вміст колби і довести дистильованою водою до мітки на горлі колби по нижньому краю меніску. Концентрація отриманого розчину приблизно 0,1 н, визначити точну концентрацію можна за допомогою первинного стандартного розчину тетраборату натрію.

Приготування стандартного розчину динатрій гексаокситетраборат натрію (тетраборату натрію)

Визначення точної концентрації розчину хлоридної кислоти проводиться за допомогою стандартного розчину тетраборату натрію. Реакція відбувається за рівнянням:



$$f_{\text{екв(бури)}} = 1/2 M_{\text{екв}} = M \cdot f = 381,37 \text{ г/моль} \cdot 1/2 = 190,68 \text{ г/моль}$$

В точці еквівалентності рН розчину обумовлюється слабкою ортоборною кислотою H_3BO_3 (рН=9,2).

Стрибок титрування знаходиться в інтервалі рН=6,2-4,0.

Придатними для титрування індикаторами є метиловий оранжевий (рТ=4) і метиловий червоний (рТ=5,2).

Стандартний розчин тетраборату Натрію готується розчиненням точної наважки солі $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Розрахунок наважки тетраборату натрію

Розчин тетраборату натрію готують такої ж концентрації, як і розчин хлоридної кислоти.

Для приготування 50 мл 0,1 н розчину необхідна наважка:

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = M_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot C_{\text{н}} \cdot V = \\ = 190,68 \cdot 0,1 \cdot 0,05 = 0,9500 \text{ г.}$$

Наважку бури необхідно брати на аналітичних вагах, але зважити речовину з точністю до четвертого знаку після коми важко

і в цьому немає потреби, досить взяти близьку наважку до розрахованої маси бури та зробити перерахунок.

Наприклад маса наважки тетраборату натрію становить 0,9590 г.

$$C_{\text{екв(бури)}} = \frac{m_{\text{(бури)}} \cdot 1000}{M_{\text{екв(бури)}} \cdot V} = \frac{0,9590 \cdot 1000}{190,68 \cdot 50} = 0,1006 \text{ моль/дм}^3$$

Обчислення ведуть до четвертого десяткового знаку.

Обережно перенести наважку через суху лійку з широкою шийкою в мірну колбу на 250 мл. Гарячою водою змити частинки речовини з бюкса і лійки в колбу, додати ще гарячої води (не більше 2/3 об'єму), вийняти лійку, перемішати розчин обережним обертанням колби до повного розчинення речовини. Після охолодження (до кімнатної температури) долити дистильованої води до мітки. Останні порції води добавляти піпеткою. Під час спостереження рівня меніску око спостерігача повинно бути в одній горизонтальній площині з рисою колби. Після доведення об'єму до риски колбу закрити і старанно перемішати.

Стандартизація розчину хлоридної кислоти

Хід визначення

Чисту бюретку двічі сполоснути невеликим об'ємом приготовленого розчину кислоти. Залити кислоту через лійку трохи вище нульової поділки, слідкуючи за тим, щоб кінчик бюретки був заповнений розчином. Лійку зняти, рівень розчину перед титруванням встановити на нульову поділку.

Відібрати об'єм стандартного розчину для титрування. Для цього мірну піпетку на 20 мл сполоснути стандартним розчином, відтягнутий кінець піпетки занурити в колбу з розчином, затягнути 10-15 мл розчину, закрити верхній отвір піпетки вказівним пальцем і вийняти із колби. Злегка нахилиючи піпетку в різні боки, сполоснути її розчином, використаний розчин вилити. Знову занурити піпетку в колбу з розчином, заповнити піпетку трохи вище риски, потім зайвий розчин випустити так, щоб нижній меніск був на одному рівні з рисою. Розчин із піпетки перенести в конічну колбу для титрування об'ємом 200-250 мл. При виливанні розчину в колбу кінчик піпетки повинен торкатися стінки колби, щоб розчин не розбризкувався. Не слід видувати останні краплі розчину з піпетки.

Для більш точного визначення кінця титрування використовують розчин «свідка». Для приготування «свідка» до 50 мл дистильованої

води додати 2 краплі метилоранжевого, із бюретки 1-2 краплі кислоти до зміни забарвлення індикатора від жовтого до рожевого. Після цього рівень розчину в бюретці встановити на нульову поділку.

Колбу з розчином натрій тетраборату підставити під бюретку на лист білого паперу, кінчик бюретки опустити в колбу на 1-2 см. Обережно, невеликими порціями, приливати кислоту, безперервно перемішуючи вміст колби обертанням. Титрування закінчити, коли від додавання 1 краплі кислоти колір розчину зміниться з жовтого на рожевий (порівняти колір розчину з кольором «свідка»).

Заміряти витрачений об'єм кислоти V_{HCl} з точністю до 0,02 мл, результат записати в журнал.

Перше титрування є приблизним; після цього провести титрування не менше ніж 3 рази. Результати паралельних визначень повинні відрізнятись не більш ніж на 0,01 мл. Перед кожним титруванням рівень розчину в бюретці встановлюється на нульовій поділці.

Розрахунок

$$C_{\text{екв}}(\text{HCl}) = \frac{C_{\text{еквбури}} \cdot V_{\text{бури}}}{V_{\text{HCl}}},$$

$$T = \frac{C_{\text{екв}}(\text{HCl}) \cdot M_{\text{екв}}(\text{HCl})}{1000},$$

$$T_{\text{HCl/Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} = \frac{C_{\text{екв}}(\text{HCl}) \cdot M_{\text{екв}}(\text{бури})}{1000},$$

$$K = \frac{C_{\text{екв}}(\text{пр.})}{C_{\text{екв}}(\text{теор.})}.$$

3.6.1.1. Практичне використання визначень методом ацидиметрії

1. Визначення лужності питної води

Лужність води визначають титруванням води робочим розчином хлоридної кислоти в присутності індикатора метилоранжу до зміни забарвлення з жовтого в рожевий.

Абсолютно чистої води в природі не існує. Вона завжди містить різні домішки як в розчиненому стані, так і в завислому стані.

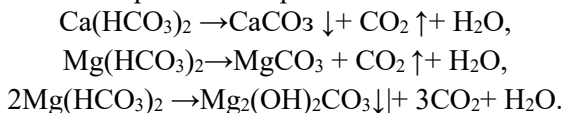
Наявність у воді йонів Ca^{2+} і Mg^{2+} зумовлює її твердість. В звичайних природних водах лужність залежить, як правило, тільки від гідрогенкарбонатів лужноземельних металів. В цьому випадку значення рН води не перевищує 8,3. Загальна лужність практично рівна карбонатній твердості і відповідає вмісту гідрогенкарбонатів. Лужність води визначається вмістом в ній речовин, які реагують з сильними кислотами.

У виробничих стоках можуть бути присутні різні сполуки, що реагують з сильними кислотами: сильні основи – гідроксиди лужних і лужноземельних металів; слабкі основи – амоній гідроксид, органічні основи: аніони слабких кислот – HCO_3^- , CO_3^{2-} , HSiO_3^- , SiO_3^{2-} , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , тощо.

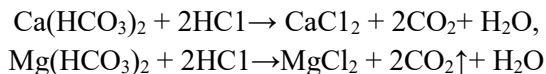
Розчинені у воді солі кальцію і магнію утворюють шар накипу на внутрішніх стінках парових котлів, кип'ятильників, в твердій воді погано розварюються харчові продукти, при пранні використовується багато мила.

Кількісно твердість води вимірюють числом мілімолей еквівалентів йонів кальцію і магнію, що містяться в 1 літрі води. 1 моль/екв Mg^{+2} відповідає – 12,16 мг; 1 моль/екв Ca^{+2} – 20,04 мг.

Розрізняють твердість карбонатну і не карбонатну. Твердість води, зумовлена наявністю гідрогенкарбонатів кальцію і магнію, називається карбонатною (тимчасовою) Тк. Карбонатну твердість легко видалити кип'ятінням, при цьому розчинні кислі солі перетворюються в малорозчинні карбонати:



Хімізм:



Хід визначення:

В конічну колбу відбираємо піпеткою Мора 100 мл аналізованої води, приливаємо 2-3 краплі метилоранжу і титруємо робочим розчином хлоридної кислоти до зміни забарвлення з жовтого в рожевий від однієї краплини розчину хлоридної кислоти. Титрування проводять три рази. Для розрахунку беруть середнє значення об'єму хлоридної кислоти.

Розрахунок лужності води (Л) (моль-екв/л води) ведуть за формулою:

$$Л = \frac{C_m \cdot V \cdot 1000 \cdot K}{V_1},$$

де C_m – молярна концентрація розчину хлоридної кислоти.

V – об'єм робочого розчину хлоридної кислоти, який пішов на титрування, мл.

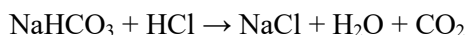
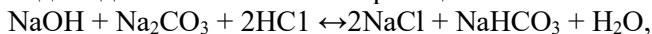
V_1 – об'єм аналізуючої води, мл.

K – поправочний коефіцієнт для приведення концентрації розчину хлоридної кислоти до строго 0,1н.

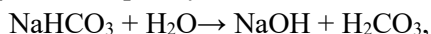
2. Визначення вмісту лугів і карбонатів у їх спільній присутності

Натрій гідроксид при зберіганні поглинає з повітря карбон(IV) оксид ($2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$). Тому твердий NaOH чи водний розчин його має домішки карбонатів.

У практиці аналітичної хімії доводиться визначати вміст натрій гідроксиду як основного компонента у присутності натрій карбонату. При титруванні такої суміші реагентів хлоридною кислотою фіксують дві точки еквівалентності (ТЕ), оскільки при цьому проходять дві кислотно-основні реакції:



і в момент нейтралізації NaOH розчин буде містити NaCl і NaHCO₃. Натрій гідрогенкарбонат гідролізує



тому розчин буде мати слабколужну реакцію (рН-8,3), яка відповідає області переходу забарвлення індикатора фенолфталеїну. Взаємодія натрій гідрогенкарбонату з хлоридною кислотою закінчується утворенням слабкокислого середовища, тобто в ТЕ розчин має рН 3,9 і виявити її можна лише за допомогою індикатора метилоранжу.

Отже, при титруванні розчину, що містить NaOH з домішками Na₂CO₃, хлоридною кислотою у присутності фенолфталеїну останній знебарвиться тоді, коли відтитрують весь натрій гідроксид і половину натрій карбонату (перша ТЕ), у другій ТЕ - половину натрій карбонату, яка залишилась, дотитрують з метилоранжем.

Методика роботи

Робота 1. Приготувати 50,00 см³ розчину натрій гідроксиду з молярною концентрацією речовини еквівалента NaOH 0,1 моль/дм³.

1. Розрахунок наважки натрій гідроксиду:

$$m(\text{NaOH}) = M(\text{NaOH}) \cdot C_n(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) / 1000$$

2. Взяття наважки NaOH. Наважку NaOH беруть у керамічному тиглі або човнику:

- а) маса тигля з NaOH.
- б) маса порожнього тигля.
- в) маса NaOH.

3. Приготування розчину NaOH.

(Для приготування водного розчину натрій гідроксиду використовують дистильовану воду, яка не містить карбон (IV) оксиду).

4. Проведення титрування

У конічну колбу для титрування переносять піпеткою 10,00 см³ приготовленого розчину NaOH, доливають циліндром 10 см³ дистильованої води, 1-2 краплі розчину фенолфталеїну (розчин забарвиться в малиновий колір) і титрують з бюретки стандартним 0,1000 М розчином HCl до знебарвлення розчину. Записують відлік за шкалою бюретки об'єму розчину HCl, який витрачено на титрування $-V_1(\text{HCl})$. Потім у цю ж саму колбу з титрованим розчином додають 1-2 краплі розчину метилоранжу (розчин стає жовтим) і, не доливаючи розчину HCl у бюретку, продовжують титрувати вміст колби з цієї ж самої бюретки з 0,1000 М розчином HCl до появи рожевого забарвлення. Знову записують відлік за шкалою мікробюретки $-V_2(\text{HCl})$. Титрування виконують 3-4 рази і з трьох найближчих результатів титрування беруть середню величину.

Наводимо приклади розрахунків:

а) Титрування з фенолфталеїном ($V_1(\text{HCl})$):

I-е титрування – см³ HCl

II-е титрування – см³ HCl

III-е титрування – см³ HCl

IV -е титрування – см³ HCl

$$V_1(\text{HCl}) =$$

б) Титрування з метиловим оранжевим ($V_2(\text{HCl})$):

I-е титрування – $\text{см}^3 \text{HCl}$

II-е титрування – $\text{см}^3 \text{HCl}$

III-е титрування – $\text{см}^3 \text{HCl}$

IV -е титрування – $\text{см}^3 \text{HCl}$

$V_2(\text{HCl}) =$

5. Розрахунок середніх об'ємів 0,1000 М розчину хлоридної кислоти, які витрачені на титрування натрій карбонату і натрій гідроксиду.

$V_2(\text{HCl})$ – це середній загальний об'єм 0,1000 М розчину хлоридної кислоти, який витрачено на титрування натрій гідроксиду і всієї кількості речовини натрій карбонату в аліквоті;

$V_1(\text{HCl})$ – це середній об'єм 0,1000 М розчину хлоридної кислоти, який витрачено на титрування натрій гідроксиду і половини кількості речовини натрій карбонату Na_2CO_3 ,

Тоді:

$V(\text{HCl}) = V_2(\text{HCl}) - V_1(\text{HCl})$ – це середній об'єм 0,1000 М розчину хлоридної кислоти, який витрачено на титрування половини кількості речовини натрій карбонату;

$2V(\text{HCl})$ – це середній об'єм 0,1000 М розчину хлоридної кислоти, який витрачено на титрування всієї кількості речовини натрій карбонату;

$V_0(\text{HCl}) = V_2(\text{HCl}) - 2V(\text{HCl})$ – це середній об'єм 0,1000 М розчину хлоридної кислоти, який витрачено на титрування натрій гідроксиду.

6. Обчислення вмісту (у %) NaOH :

$$W_{(\%) (\text{NaOH})} = \frac{M(\text{NaOH}) \cdot C_m(\text{HCl}) \cdot V_0(\text{HCl}) \cdot V_k(\text{NaOH})}{1000 \cdot V_n(\text{NaOH}) \cdot m(\text{NaOH})} \cdot 100\%$$

Обчислення вмісту (у %) Na_2CO_3 :

$$W_{(\%) (\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot C_m(\text{HCl}) \cdot 2V(\text{HCl}) \cdot V_k(\text{NaOH})}{1000 \cdot V_n(\text{NaOH}) \cdot m(\text{NaOH})} \cdot 100\%$$

7. Для підвищення точності аналізу необхідно: обережно титрувати з фенолфталеїном (особливо в кінці, зменшити можливість утворення карбонатної кислоти), зменшити поглинання CO_2 з повітря розчином, який аналізують (не треба, щоб розчин стояв у відкритій колбі до титрування, обережно перемішують вміст

колби під час титрування).

Титрувати з двома індикаторами доцільно лише при невеликому вмісті натрій карбонату в натрій гідроксиді.

3.6.2. Алкаліметрія. Виготовлення розчину натрій гідроксиду і його стандартизація за оксалатною кислотою

Реактив гідроксид Натрію та Калію часто містять домішки карбонатів, тому для точних робіт розчин лугу повинен бути хімічно чистим. Розчин лугу готують як з хімічно чистого реактиву так і з концентрованих розчинів.

Приклад: Приготувати 250мл 0,1н розчину NaOH.

$$m_{(NaOH)} = \frac{M_{E(NaOH)} \cdot C_{екв(NaOH)} \cdot V_{(NaOH)}}{1000} = \frac{40 \cdot 0,1 \cdot 250}{1000} = 1(\text{г})$$

$$M_{екв(NaOH)} = M \cdot f_E = (23+16+1) \cdot 1 = 40\text{г/моль}$$

Наважку лугу зважують на технічних вагах і розчиняють у мірній колбі на 250 мл в кип'яченій (для видалення CO₂), а потім охолодженій дистильованій воді.

Розчини лугів сильно поглинають CO₂ з повітря і змінюють свій титр. Тому розчини лугів зберігають у герметично закритих поліетиленових банках, захищають їх від CO₂ у повітрі корком з хлоркальцієвою трубкою, заповненою натронним вапном (суміш NaOH та CaO).

Приготування первинного стандартного розчину оксалатної кислоти (H₂C₂O₄·2H₂O)

Стандартизувати розчин лугу можна за титрованим розчином хлоридної кислоти або за оксалатною кислотою.

Оксалатна кислота повинна бути свіжо перекристалізованою.



$$M_{E(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = M \cdot f_E = 126,064 \cdot \frac{1}{2} = 63,032(\text{г/моль})$$

Приклад: Виготовити 100 мл 0,1н розчину H₂C₂O₄·2H₂O

$$m_{(о.к.)} = \frac{M_{E(о.к.)} \cdot C_{екв(о.к.)} \cdot V_{(о.к.)}}{1000} = \frac{63,032 \cdot 0,1 \cdot 100}{1000} = 0,6303(\text{г})$$

Наважку оксалатної кислоти зважують на аналітичних вагах в бюксі, через лінійку переносять у мірну колбу на 100 мл з бідистильованою водою (близько половини об'єму колби). Бюкс із залишками оксалатної кислоти знову зважують і за різницею знаходять точну масу оксалатної кислоти.

Лінійку декілька разів промивають бідистильованою водою. Вміст колби обережно перемішують до повного розчинення оксалатної кислоти, доводять об'єм розчину бідистильованою водою до мітки, закривають корком і добре перемішують. Вираховують точну концентрацію виготовленого розчину за формулою:

$$C_{\text{екв(о.к.)}} = \frac{m_{\text{(о.к.)}}}{M_{E\text{(о.к.)}} \cdot V_{\text{(о.к.)}}}$$

Стандартизація розчину натрій гідроксиду за первинним стандартним розчином оксалатної кислоти

Бюретку заповнюють розчином NaOH, попередньо промивши її двічі цим же розчином лугу.

Піпетку промивають двічі стандартним розчином оксалатної кислоти.

В три конічні колби поміщають по 10 см³ стандартного розчину оксалатної кислоти, по 10 см³ бідистильованої води, 1-2 краплі фенолфталеїну, перемішують вміст колб і титрують розчином NaOH до стійкого (протягом 30с) блідо-рожевого кольору, який поступово зникає внаслідок поглинання карбон(IV) оксиду з повітря.

Розрахунок молярної концентрації речовини NaOH проводять за середнім значенням об'єму розчину NaOH, який пішов на титрування.

$$C_{\text{екв(NaOH)}} = \frac{C_{\text{екв(о.к.)}} \cdot V_{\text{(о.к.)}}}{V_{\text{NaOH}}},$$

$$T_{\text{(NaOH)}} = \frac{C_{\text{екв(NaOH)}} \cdot M_{E\text{(NaOH)}}}{1000},$$

$$K = \frac{C_{\text{екв(практ.)}}}{C_{\text{екв(теорет.)}}$$

3.6.2.1. Практичне використання визначень методом алкаліметрії

1. Визначення кислотності хліба

Кислотність хліба визначають за стандартом і вимірюють у градусах кислотності.

Об'єм (мл) розчину натрій гідроксиду з молярною концентрацією речовини еквівалента NaOH 0,1000 моль/дм³, що

витрачається на нейтралізацію кислот, які містить м'якушка хліба масою 100 г, відповідає числу градусів кислотності хліба.

Хід роботи

Відбір проби виробу.

Для визначення кислотності хліба відбирають середню пробу хліба чи хлібного виробу. Для цього вирізають із середини виробу шматочок масою 70 г, зрізають скоринку і підскоринковий шар, загальною товщиною близько 1 см, а м'якушку беруть на аналіз.

Взяття наважки хліба з точністю до $\pm 0,01$ г.

Наважка хліба (чи хлібного виробу) 20,00 г.

Приготування витяжки кислот із хліба

Наважку хліба поміщають у суху конічну колбу об'ємом близько 400 мл (або пляшку з широкою шийкою) з добре підігнутою пробкою. У мірну колбу об'ємом 200 мл наливають до риски дистильованої води кімнатної температури і близько 50 мл цієї води переливають у колбу (чи пляшку) з хлібом. Хліб швидко розтирають скляною паличкою з гумовим наконечником доти, поки утвориться однорідна маса без помітних шматочків не розтертого хліба. В одержану однорідну масу з мірної колби виливають решту води. Колбу (чи пляшку) щільно закривають пробкою, вміст її енергійно збовтують протягом 2хв і залишають стояти за кімнатної температури 10хв. Потім знову збовтують суміш протягом 2хв і залишають її стояти ще 8хв.

Рідину обережно декантують крізь густе сито або марлю (чи фільтрувальний папір) у сухий стакан.

Підготовка бюретки до титрування

У бюретку заливають стандартний розчин натрій гідроксиду.

Підготовка розчинів витяжки кислот до титрування

У три конічні колби (об'ємом близько 100 мл) для титрування переносять піпеткою по 10 мл одержаного розчину витяжки кислот з хліба, додають по 1-2 краплі розчину фенолфталеїну і перемішують.

Проведення титрування

Вміст кожної колби по черзі титрують із бюретки стандартним розчином натрій гідроксиду до одержування світло-рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 1хв. Знаходять середній об'єм розчину натрій гідроксиду – V (NaOH), який витрачається на титрування аліквоти витяжки кислот.

Обчислення кислотності хліба – K° (хліба). Обчислення градусів кислотності ведуть за формулою:

$$K^\circ (\text{хліба}) = \frac{C_{\text{екв}}(\text{NaOH}) \cdot K \cdot V(\text{NaOH}) \cdot 200 \cdot 5}{10}$$

де K° (хліба) – градуси кислотності хліба;

$C_{\text{екв}}(\text{NaOH})$ – молярна концентрація речовини еквівалента натрій гідроксиду, моль/л;

V (NaOH) – середній об'єм розчину натрій гідроксиду, який витрачено на титрування однієї аліквоти витяжки кислот, мл;

5 – коефіцієнт для перерахунку на наважку хліба 100 г;

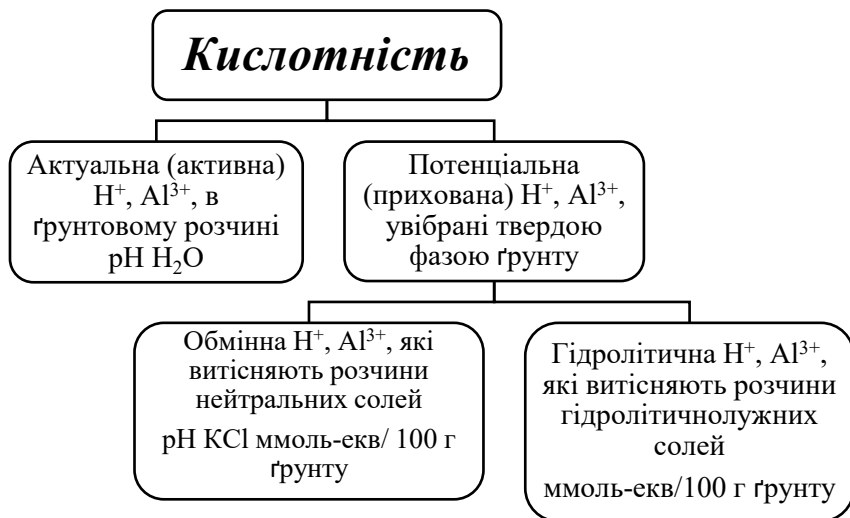
200 – об'єм дистильованої води, який взято для обробки наважки, мл;

K – поправочний коефіцієнт робочого розчину натрій гідроксиду;

10 – об'єм рідини взятий на одне титрування, мл.

2. Визначення кислотності ґрунту

Кислотністю ґрунту називають здатність ґрунту підкислювати воду і розчини нейтральних солей. Її обумовлюють йони гідрогену та алюмінію, вимірюють числом мілімоль-екв гідроген йонів (H^+) на 100 г ґрунту та величиною рН.



Визначення гідролітичної кислотності ґрунту має практичне значення при встановленні норми внесення вапняку у ґрунт. Вапнування ґрунту має велике практичне значення, бо при цьому нейтралізується кислотність ґрунту, змінюється вміст поживних речовин, фізичні і хімічні властивості ґрунту, а також біохімічні процеси, зв'язані з життєдіяльністю мікроорганізмів.

Є два види ґрунтової кислотності: *актуальна (активна) і потенціальна (прихована)*. Актуальна (активна) кислотність ґрунту (H_a) обумовлюється наявністю вільних гідроген(1+)-іонів у ґрунтовому розчині і визначається вимірюванням величини рН водних витяжок або титруванням цих витяжок розчином луґу.

Для визначення актуальної кислотності ґрунт промивають водою і у водній витяжці визначають молярну концентрацію речовини гідроген(1+)-іонів (рН).

Актуальну кислотність обумовлює присутність у ґрунтовому розчині органічних і мінеральних кислот, які створюють певний ступінь підкислення.

Потенціальна (прихована) кислотність ґрунту (H_n) обумовлена наявністю гідроген(1+)- і алюміній(3+)-іонів, поглинутих ґрунтом, і які обумовлюють здатність твердої фази ґрунту підкислювати розчин при взаємодії з солями.

Потенціальна кислотність ϵ : обмінна ($H_{обм.}$) і гідролітична ($H_{гидр.}$). В основі поділу лежить природа солі, яку використовують для виявлення потенціальної кислотності. *Обмінна кислотність ($H_{обм.}$)* – це частина потенціальної кислотності, яка виявляється при витісненні з ґрунту більш рухливих H^+ - чи Al^{3+} - йонів катіонами нейтральних солей (наприклад, натрій хлоридом, калій хлоридом, барій дихлоридом тощо). Для цієї мети використовують 1 М розчин калій хлориду, тоді частина гідроген (1+)- і алюміній (3+)- йонів витискуються із ґрунтового поглинаючого комплексу калій-йонами.

Отже, не всі H^+ - і Al^{3+} -йони і витискуються з ГПК, частина їх залишається там. Якщо обмінну кислотність виражають величиною рН, то обов'язково вказують, що це рН сольової витяжки. Обмінна кислотність завжди вища, ніж актуальна, бо при визначенні одночасно враховують і H^+ -йони, які були у ґрунтовому розчині.

За рахунок обмінної кислотності може збільшуватись актуальна кислотність, а разом з цим створюються несприятливі умови для рослин і мікроорганізмів.

Гідролітична кислотність ґрунту ($H_{гiор}$) – це потенціальна кислотність ґрунту, яка утворюється при витісненні з ґрунту H^+ - чи Al^{3+} - йонів розчинами солей, утворених катіонами сферичної конфігурації і аніонами, добрими донорами пар електронів, тобто розчинами гідролітично лужної солі. Частіше всього для цієї мети використовують розчин натрій ацетату (етаноату) з молярною концентрацією речовини CH_3COONa 1 моль/дм³.

При дії гідролітичних солей на ГПК витискується значно більше гідроген(1+)-йонів, ніж при обробці ґрунту нейтральними солями, тобто створюється значно більша кислотність ґрунту, ніж обмінна. Як видно, назва «гідролітична кислотність ґрунту» походить від властивостей використаного реактиву (гідролітично лужні солі).

Визначається гідролітична кислотність вимірюванням рН натрій ацетатних (етаноатних) витяжок ґрунту або титруванням цих витяжок лугами у присутності фенолфталеїну.

Природа гідролітичної кислотності поки що нез'ясована. Ґрунти можуть мати гідролітичну кислотність, не маючи обмінної кислотності. Зокрема, це спостерігається в деградованих чорноземах. Якщо у ґрунті є обмінна кислотність, то в ньому є обов'язково і гідролітична кислотність. Визначаючи гідролітичну кислотність ґрунту, по суті визначають суму гідролітичної, обмінної і актуальної кислотностей, а це дає можливість краще врахувати потребу ґрунту при вапнуванні.

Знання гідролітичної кислотності ґрунту необхідно для того, щоб судити про ступінь насиченості ґрунту основами, обчислення ємності поглинання кислих ґрунтів, встановлення дози вапна при вапнуванні кислих ґрунтів, а також для обґрунтування можливості заміни суперфосфату фосфорним борошном.

Визначення гідролітичної кислотності ґрунту

Визначення гідролітичної кислотності ґрунту має практичне значення при встановленні норми внесення вапняку у ґрунт, Вапнування ґрунту має велике практичне значення, бо при цьому нейтралізується кислотність ґрунту, змінюється вміст поживних речовин, фізичні і хімічні властивості ґрунту, а також біохімічні процеси, зв'язані з життєдіяльністю мікроорганізмів.

1. Взяття середньої проби ґрунту. Повітряно-сухий ґрунт розтирають у керамічній ступці і просіюють через сито з діаметром отворів 1 мм. З такого ґрунту беруть середню пробу.

2. Взяття наважки повітряно-сухого ґрунту. Наважку повітряно-сухого ґрунту 40 г беруть на технічних терезах (з точністю до $\pm 0,01$ г).

3. Отримання ґрунтової витяжки. Наважку ґрунту переносять (за допомогою широкогорлої лійки для сипучих речовин) у колбу (≈ 300 см³) з товстостінного скла (краще з притертою пробкою), доливають 100 см³ 1 М розчину натрій ацетату – CH₃COONa, щільно закривають пробкою і збовтують на ротаторі протягом 1 год. Вміст колби добре збовтують і фільтрують через сухий складчастий фільтр. (Фільтрувати треба так, щоб більша частина ґрунту зразу попала на фільтр. При цьому розчин, проходячи крізь ґрунт на фільтрі і сам фільтр, краще фільтрується).

50 см³ прозорого фільтрату за допомогою піпетки переносять у колбу для титрування, додають 1-2 краплі спиртового розчину фенолфталеїну і титрують вміст колби з бюретки 0,1 М розчином натрій гідроксиду до блідо-рожевого кольору, який не зникає протягом 0,5-1 хв.

Натрій ацетатна витяжка ґрунту зберігається погано, тому її краще отримувати в день використання в необхідному об'ємі.

Гідролітичну кислотність ґрунту ($H_{\text{гидр}}$) виражають числом мілімоль еквівалентів гідроген (1+)-іонів на 100 г ґрунту і розраховують за формулою:

$H_{\text{гидр}} = 0,1 \cdot K \cdot V(\text{NaOH}) \cdot 5 \cdot 1,75/10$ або $H_{\text{гидр}} = 0,1 \cdot K \cdot V(\text{NaOH}) \cdot 0,875$,
де 0,1 – молярна концентрація речовини натрій гідроксиду, моль/дм³;

K – поправочний коефіцієнт до 0,1 М розчину натрій гідроксиду; $V(\text{NaOH})$ - об'єм 0,1 М розчину NaOH, витрачений на титрування, см³;

5 – коефіцієнт для перерахунку результатів на 100 г ґрунту. (Для титрування взяли 50 см³ фільтрату, тобто такий об'єм, який відповідає масі ґрунту 20 г);

1,75 – коефіцієнт перерахунку на всю гідролітичну кислотність ґрунту.

(Повну $H_{\text{гидр}}$ можна визначити лише тоді, коли ґрунт багата разів обробляти 1 М розчином натрій ацетату, оскільки при одноразовій обробці витиснути всі H⁺-йони з ГПК не можна. При одноразовій обробці ґрунту одержана величина у 1,5-2 рази менша ніж справжня, а в середньому беруть у 1,75. Отже, щоб мати уявлення

про $N_{\text{гiдр}}$, одержану величину $N_{\text{гiдр}}$ треба збільшити в 1,75 разів.)

10 – поправка для переведення кількості речовини гiдроген (H^+)-йонів у мілімоль еквіваленти;

0,875 – коефіцієнт для перерахунку на ґрунт масою 100 г, для поправки на неповне витіснення H^+ -йонів і для переведення в ммоль еквівалента – $(5 \cdot 1,75): 10 = 0,875$).

3. Визначення кислотності молокопродуктів

Визначення кислотності ґрунтоване на нейтралізації кислот, які є в продукті, розчином гiдроксиду натрію в присутності індикатора фенолфталеїну до появи блідо-рожевого кольору.

Хiд аналізу

1. В конічну колбу ємністю 150-200 мл відміряють піпеткою 10 мл молока і 20 мл дистильованої води та 3 краплі 1%-го розчину фенолфталеїну. Потім титрують із бюретки 0,1 Н розчином NaOH до появи блідо-рожевого забарвлення, яке не зникає протягом хвилини.

2. В конічну колбу ємністю 150-200 мл відміряють піпеткою 10 мл кефіру, 20 мл дистильованої води і 3 краплі 1%-го розчину фенолфталеїну. Титрують із бюретки 0,1 Н розчином NaOH до появи блідо-рожевого кольору.

3. В конічну колбу ємністю 150-200 мл відміряють піпеткою 10 мл ряжанки, 20 мл дистильованої води і 3 краплі 1%-го розчину фенолфталеїну. Потім титрують із бюретки 0,1 Н розчином NaOH протягом 1хв до появи блідо-рожевого кольору.

Розрахунок

Кислотність вимірюють в градусах Тернера ($^{\circ}T$).

Під градусом Тернера ($^{\circ}T$) розуміють об'єм (мл) водного розчину гiдроксиду натрію молярної концентрації 0,1 моль/дм³, необхідний для нейтралізації 100 г (мл) аналізованого продукту.

$$^{\circ}T_{\text{(молока)}} = \frac{C_{\text{H(NaOH)}} \cdot V_{\text{(NaOH)}} \cdot 100}{V_{\text{(молока)}} \cdot 0,1},$$

де $^{\circ}T_{\text{молока}}$ – градуси кислотності молока;

$C_{\text{H(NaOH)}}$ – молярна концентрація речовини еквівалента натрій гiдроксиду, моль/дм³;

$V_{\text{(NaOH)}}$ – середній об'єм розчину натрій гiдроксиду, який витрачено на титрування однієї аліквоти молока, см³;

0,1 – коефіцієнт для перерахунку на розчин натрій гiдроксиду з

молярною концентрацією речовини еквівалента NaOH 0,1000 моль/дм³;

$V_{\text{молока}}$ – об'єм молока, взятий для одного титрування, см³;

100 – об'єм молока, на який треба розраховувати градуси кислотності, см³.

Молоко задовільної якості повинно мати кислотність у межах 16-19 градусів Тернера (ДСТУ 3662-97). Таке молоко має вищий ($^{\circ}\text{T} = 16$) або перший гатунок ($^{\circ}\text{T} = 19$). За меншої кислотності молоко вважається залуженим або розведеним водою. Кислотність понад 19 градусів Тернера свідчить про те, що молоко скисає або скисло. Кефір не більше 110 $^{\circ}$ Т. Ряжанка не більше 100 $^{\circ}$ Т.

Контрольні запитання

1. Назвіть основну реакцію методів кислотно-основного титрування.
2. Класифікація методів кислотно-основного титрування залежно від титранту.
3. Алкаліметричне титрування, його суть, робочі і вихідні розчини.
4. Ацидиметричне титрування, його суть, робочі і вихідні розчини.
5. Як одержати «х.ч» препарати $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?
6. Як зберігають водні розчини кислот і лугів за лабораторних умов?
7. Поняття про ТЕ.
8. Індикатори методів кислотно-основного титрування, їх параметри. Правила вибору індикатора.
9. Криві титрування та їх значення.
10. Вигляд кривих при титруванні NaOH або КОН розчином HCl.
11. Стандарт-титри кислот і лугів.
12. Погрішність при кислотно-основному титруванні.
13. Закон еквівалентів і його значення в методах кислотно-основного титрування.
14. Випадки титрування в методах кислотно-основного титрування.
15. Можливості використання методів кислотно-основного титрування.

3.7. Методи окисно-відновного титрування (оксредметрія)

Методи окисно-відновного титрування ґрунтуються на реакціях окислення-відновлення і використовуються для кількісного визначення відновників, окисників та речовин, які не мають окисно-відновних властивостей, але взаємодіють з окисником чи відновником в еквівалентних співвідношеннях з утворенням осаду чи комплексних сполук.

Під час титрування окисників розчинами відновників або відновників розчинами окисників змінюється окисно-відновний потенціал системи. Точку еквівалентності встановлюють за допомогою спеціальних індикаторів, які бувають різних типів.

1. Індикатором може бути робочий розчин реактиву, якщо він має власне забарвлення. Так, наприклад, робочі розчини перманганату калію, йоду можуть бути одночасно індикаторами. Перманганат калію забарвлений у фіолетовий колір; при титруванні розчином цієї сполуки у точці еквівалентності, коли весь відновник окисниться, виникає рожеве забарвлення при введенні невеликого надлишку перманганату. Такий же спосіб встановлення точки еквівалентності можна застосувати при титруванні розчином йоду.

2. Індикатором може бути сполука, що дає специфічну кольорову реакцію з робочим розчином реактиву, яким титрують. Таким індикатором є крохмаль, який з йодом утворює адсорбційну сполуку синього кольору. Крохмаль є специфічним індикатором на йод; з іншими окисниками він не утворює забарвлених сполук. Крохмаль є оборотним індикатором, бо синє забарвлення зникає за наявності речовин, що відновлюють Йод, і знову з'являється при добавлянні йоду.

3. Індикатором може бути забарвлена органічна речовина, яка руйнується під впливом надлишку окисника. Таким індикатором є метиловий оранжевий при титруванні робочим розчином бромату калію $KBrO_3$. Індикатори цього типу називаються необоротними.

4. Індикатором може бути забарвлена органічна речовина, що змінює свій колір залежно від величини окисно-відновного потенціалу системи. Це органічні речовини, які в окисненій і відновленій формах мають різний колір, причому перехід окисненої форми у відновлену є оборотним. Індикатором такого

типу є дифеніламін і його похідні.

Вимоги до окисно-відновних індикаторів:

- а) різне забарвлення окисненої і відновленої форм;
- б) стійкість до зовнішніх факторів (O_2 , CO_2 , світло тощо);
- в) видима зміна забарвлення при невеликій кількості індикатора;
- г) зміна кольору індикатора повинна збігатися з ТЕ;
- д) індикатор повинен реагувати в ТЕ з невеликим надлишком окисника чи відновника;
- е) вузький інтервал дії індикатора.

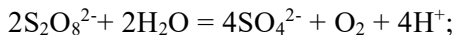
Вимоги до реакцій окиснення-відновлення в титриметричному аналізі: велика швидкість реакції, практична необоротність і перебіг за кімнатної температури.

Шляхи збільшення швидкості окисно-відновних реакцій: зміна концентрації гідроген-іонів як середовища (рН), концентрації відновника і окисника, температури, використання каталізатора тощо.

Хімічні елементи можуть знаходитись у розчині в різних ступенях окиснення. До початку титрування необхідно перевести визначувану речовину в один ступінь окиснення, який підходить для взаємодії з титрантом. Для цього використовують окисники чи відновники сильніші, ніж визначувані речовини. При цьому надлишок цих допоміжних реагентів повинен бути видалений з розчину повністю і швидко.

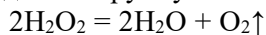
Найбільш поширені окисники:

1) амоній пероксодисульфат – $(NH_4)_2S_2O_8$, який переводить у кислому середовищі у присутності каталізатора аргентум(1+)-іонів манган(II), хром(III) і ванадій(IV) у манганат(VII) – MnO_4^- дихромат(VI) – $Cr_2O_7^{2-}$ і ванадат(V) – VO_3^- -іони і руйнується за нагрівання:



2) натрій бісмутат окиснює манган(II) до MnO_4^- -йона, надлишок його можна видалити фільтруванням;

3) гідроген пероксид або натрій пероксид у кислому або лужному середовищі, надлишок руйнується за нагрівання:



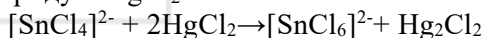
4) калій манганат (VII) – $KMnO_4$ окиснює хром(III) до $Cr_2O_7^{2-}$ -йона, а ванадій (IV) – до VO_3^- -йона, надлишок реагента усувають

кип'ятінням з хлоридною кислотою, при цьому утворюється манган (IV) оксид – MnO_2 , який відфільтровують.

Як відновники використовують:

1) метали (цинк, кадмій, срібло, бісмут) і амальгами металів; їх застосовують у вигляді гранул, стержнів, порошку. Більш зручні редуктори – колонки, заповнені гранулами або порошком металу, через які пропускають аналізований розчин (наприклад, редуктор Джонса, заповнений амальгамованим цинком);

2) станум (II) хлорид – SnCl_2 використовують для відновлення феруму (III), надлишок реагенту усувають додаванням меркурій (II) хлориду – HgCl_2 :



3) галуваті відновники: SO_2 , H_2S .

Від назви титранту в методах окиснення-відновлення походять назви методів титрування. Отже, методи оксидиметрії класифікують за типом титранту.

Титрантами в оксидиметрії є: KMnO_4 , I_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2CrO_4 , KBrO_3 (KBr), Ce^{4+} , NH_4VO_3 , Ti(III) , аскорбінова кислота (АК) тощо. Тому є метод титрування калій манганатом (VII) – перманганометрії, метод йодометрії, дихроматометрії, хроматометрії, броматометрії, цериметрії, ванадатометрії, титанометрії, аскорбінометрії тощо.

Нині розроблено понад 50 методів окисно-відновного титрування. Кожний з окремих методів окисно-відновного титрування має свої специфічні особливості, пов'язані зі стандартними речовинами, які використовуються в методі, і способами їх приготування, а також зі способами фіксації кінця титрування.

Особливість окисно-відновних реакцій у титриметрії в тому, що взаємодіють не лише відновник і окисник, а й середовище (кислота, луг, молекули води); є багатостадійними; швидкість їх менша, ніж швидкість реакцій кислотно-основної взаємодії; більшість їх є оборотними; в ході окисно-відновної реакції утворюються речовини, які часто змінюють хід самої реакції, тощо.

В окисно-відновному титруванні використовують пряме, обернене і реверсне титрування та титрування замісника.

Аналіз процесів титрування і вибір індикаторів проводять на

основі теоретичних кривих титрування, які моделюють процес окисно-відновного титрування. Криві титрування будують на основі розрахунків потенціалів за рівнянням Нернста для різних моментів титрування.

Таблиця 3.2

Розрахункові дані для побудови кривої титрування 100 см³ 0,1 М розчину FeSO₄ 0,1 М розчином KMnO₄ ($f_{\text{екв}}\text{KMnO}_4 = 1/5$)

Добавлено 0,1 М розчину KMnO ₄ ($f_{\text{екв}}\text{KMnO}_4 = 1/5$), см ³	Відтитровано, %	E, В
50	50	0,77
90	90	0,82
99	99	0,89
99,9	99,9	0,95
100	100	1,39
100,1	100,1	1,48
101	101	1,49
110	110	1,50
200	200	1,52

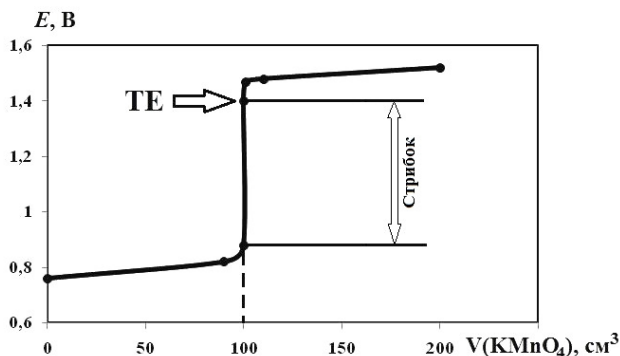


Рис. 3.8. Крива титрування відновника окисником

При цьому до ТЕ розрахунок ведуть за потенціалом тієї окисно-відновної пари, до якої входить визначувана речовина, а після ТЕ – за системою титранту. У ТЕ потенціал обчислюють за формулою:

$$E_{\text{т.е.}} = \frac{aE_{\text{ox}}^0 - bE_{\text{Red}}^0}{a + b},$$

де a і b – коефіцієнти, які відповідають числу приєднаних або відданих електронів, $E_{\text{т.е.}}$ – потенціал системи у ТЕ.

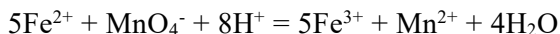
Умова: у ТЕ потенціали обох систем рівні.

Криві титрування будують у координатах Е системи (В) –V(X) (рис.3.8). Величина стрибка титрування залежить від:
а) концентрації реагуючих речовин; б) різниці стандартних окисно-відновних потенціалів; окред-пар, які реагують у реакції;
в) температури; г) концентрації гідроген(1+) (H⁺)- або гідроксоній (H₃O⁺)-йонів.

Приклад. Побудувати криву титрування ферум (II) сульфату (VI) розчином калій манганату (VII) у кислому середовищі.

Умови: V(FeSO₄) = 100 см³; c(FeSO₄) = 0,1 моль/дм³; c(1/5 KMnO₄) = 0,1 моль/дм³; V(KMnO₄) = 100 см³; об'єм титрованої суміші сталій.

При титруванні проходить хімічна реакція:



У будь-який момент титрування в розчині є дві окредпари з потенціалами (1) і (2):

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059/1 \cdot \lg \frac{C_{(\text{Fe}^{3+})}}{C_{(\text{Fe}^{2+})}},$$

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

Аналіз кривої титрування:

а) на побудованій кривій титрування виділяється різко виражений стрибок потенціалу біля ТЕ (від 0,95 до 1,48, рівний 0,53 В – при додаванні розчину KMnO₄ від 99,9 до 100,1 см³);

б) є точки, де потенціал системи дорівнює E^o відповідної окисно-відновної пари. Ці точки спостерігаються за рівності концентрацій речовин еквівалентів окисненої і відновленої форм

$$(E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ В}, E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1,52 \text{ В})$$

в) ТЕ зміщена вбік більш високого потенціалу (E_{т.е.} = +1,39 В). Стрибок на кривій титрування визначає можливість використання окред-індикаторів. Потенціал переходу забарвлення індикатора повинен лежати в межах стрибка титрування або ближче до ТЕ. У такому випадку забезпечується необхідна точність аналізу.

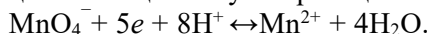
Індикатором можна використати надлишкову краплю титранту KMnO₄, тобто титрувати до появи блідо-рожевого кольору розчину.

З окисно-відновних індикаторів можна використати ті, інтервал переходу забарвлення яких лежить при 0,95-1,48 В; це фенілантранілова кислота ($E^\circ = +1,09$ В), фероїн ($E^\circ = +1,06$ В), 2,2-дипіридил ($E^\circ = +1,33$ В). Краще всього підходить 2,2-дипіридил, оскільки він змінює забарвлення практично в ТЕ.

3.7.1. Метод титрування калій манганом (VII). Перманганатометрія

Робочим розчином перманганатометричного титрування є титрований розчин калій манганату(VII).

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



Окисно-відновний потенціал даної системи виражається рівнянням Нернста:

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{c(MnO_4^-) \cdot c^8(H^+)}{c(Mn^{2+})};$$

$$E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = +1,52В.$$

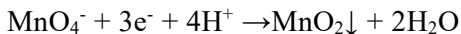
Суть титрування калій манганатом (VII) у тому, що при додаванні розчину $KMnO_4$ до розчину відновника манганат(VII)-йон (MnO_4^- -йон), відновлюючись, знебарвлюється і після ТЕ надменший надлишок $KMnO_4$ забарвлює титрований розчин у рожевий колір. Отже, індикатором при титруванні калій манганатом(VII) є сам титрант $KMnO_4$.

Умови титрування $KMnO_4$: сильноокисле середовище (присутність сульфатної (VI) кислоти).

$$f_{\text{екв}}(KMnO_4) = 1/5, \quad M(1/5KMnO_4) = 31,6 \text{ г/моль},$$

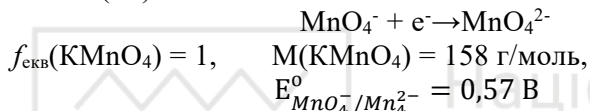
$$E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,52 \text{ В}$$

При окисненні у слабкокислому середовищі випадає темно-бурий осад MnO_2 :

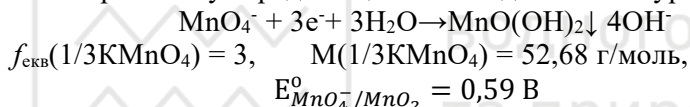


$$f_{\text{екв}}(KMnO_4) = 1/3, \quad M(1/3KMnO_4) = 52,68 \text{ г/моль},$$

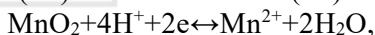
У лужному середовищі утворюється темно-зелений манганат (VI) -йон:



У нейтральному середовищі теж випадає темно-бурий осад:



При недостатній кислотності у розчині встановлюється рівновага між манган(2+)-йонами і манган(IV) оксидом:



змістити яку можна додаванням гідроген(1+)-йонів.

Таким чином, окисно-відновна реакція за участю KMnO_4 найглибше проходить у сильноокислому середовищі, коли утворюється безбарвний манган(2+)-йон, що полегшує визначення ТЕ. За цих умов окисно-відновний потенціал окисника значно вищий, що розширює коло відновників, вміст яких можна визначати титруванням калій манганатом(VII).

Високий окисно-відновний потенціал KMnO_4 є його і недоліком, оскільки утворюються проміжні з різним ступенем окиснення манган-йони, які можуть реагувати з KMnO_4 . Тому при титруванні розчином KMnO_4 завжди необхідно дотримуватися вказаних умов.

Рівень титрування: 0,01, 0,02, 0,05 і 0,1 М розчин KMnO_4 ($f_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4)=1/5$). При роботі з розчинами KMnO_4 використовують бюретки зі скляним краном.

KMnO_4 окиснює органічні речовини у воді, коркові і гумові корки, фільтрувальний папір, тому зберігають розчини його у посуді з темного скла і скляними корками, фільтрують через скляні фільтри. KMnO_4 легко відновлюється, навіть органічними сполуками, які є у дистильованій воді.

При титруванні KMnO_4 відновників використовують пряме, обернене і реверсне титрування. Окисники завжди визначають непрямим титруванням (оберненим титруванням) – титруванням надлишку. Титрування замісника (іноді навіть титрування подвійного замісника) використовують тоді, коли визначають вміст речовини, що не має окисно-відновних властивостей у

розчині.

Виготовлення робочого розчину KMnO_4 та його стандартизація за оксалатною кислотою

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

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

Необхідний об'єм розчину задається. Нехай потрібно приготувати 1 дм³ (1000см³) з приблизною концентрацією $c_n \approx 0,05$ моль/дм³. $f_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$. $M(^{1/5}\text{KMnO}_4) = 31,6$ г/моль. Тоді наважка KMnO_4 становитиме:

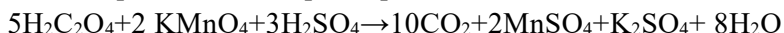
$$m(\text{KMnO}_4) = \frac{0,05 \cdot 1000 \cdot 31,6}{1000} = 1,58\text{г.}$$

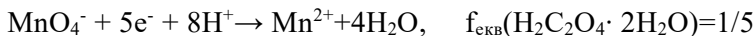
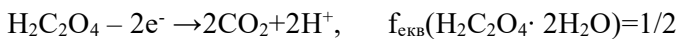
Наважку переносять у мірну колбу на 1 дм³, додають дистильованої води, ретельно перемішують для розчинення KMnO_4 і доводять дистильованою водою до риски. Розчин переносять у посудину з темного скла і закривають притертим скляним корком. Цей розчин повинен довго постояти (навіть декілька місяців), щоб у ньому відбулися процеси окиснення можливих домішок, а також процеси диспропорціонування різних форм Мангану. Після стабілізації концентрації розчину перманганату встановлюють його точну концентрацію (титр) за стандартною речовиною (первинним стандартом). Як стандартні речовини використовують: оксалатну кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ х.ч.; натрій оксалат, висушений за температури 105-110° С у сушильній шафі протягом 2год; амоній оксалат $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; сіль Мора $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; калій гексаціано (II) ферат $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та ін.

Виготовлення стандартного розчину оксалатної кислоти
 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Оскільки робочий розчин KMnO_4 виготовлений з приблизною концентрацією еквівалента 0,05 моль/дм, то і розчин оксалатної кислоти треба виготовити з концентрацією того ж порядку. Розчини стандартної речовини у великому об'ємі готувати не потрібно, достатньо 100 см³.

Хімічна реакція стандартної речовини з KMnO_4 :





Умови цієї хімічної реакції: присутність сульфатної(VI) кислоти, нагрівання титрованої суміші, тобто стандартного розчину оксалатної кислоти і доданого розчину сульфатної кислоти, до 90° С.

Стандартний розчин оксалатної кислоти для стандартизації розчину KMnO_4 готують так, як описано раніше в методи кислотно-основного титрування.

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

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

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

$$C_{\text{екв(о.к.)}} = \frac{m_{\text{о.к.}} \cdot 1000}{M_{\text{о.к.}} \cdot V}$$

Розраховану наважку зважують на аналітичних вагах, через лійку вносять у мірну колбу на 100 см³, додають дистильовану воду, розчиняють оксалатну кислоту. Бюкс декілька разів ополіскують дистильованою водою, ці води вносять теж у мірну колбу. Доводять об'єм колби дистильованою водою до мітки по нижньому краю меніску і ретельно перемішують.

Стандартизація розчину калій манганату(VII)

У колбу для титрування вносять аліквоту (10 см³) розчину оксалатної кислоти, додають 5 см³ розчину сульфатної кислоти ($c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$ моль/дм³). Нагрівають на піщаній бані до 90° С (кип'ятити вміст колби неможна, бо оксалатна кислота внутрішньомолекулярно окислюється-відновлюється).

Гарячу суміш у колбі титрують розчином KMnO_4 . Перші додані 1-2 краплі KMnO_4 повільно знебарвлюються при

перемішуванні, а додані наступні порції титранту відновлюються швидше, оскільки утворені манган(2+)-катиони каталізують реакцію окислення оксалатної кислоти калій перманганатом, тобто реакція оксалатної кислоти з KMnO_4 є автокаталітичною. Тому спочатку титрують повільно до накопичення в розчині Mn^{2+} -іонів, після чого швидкість титрування збільшують. Титрують до появи незникаючого (близько хвилини) слабо-рожевого кольору. Проводять 3-4 титрування до одержання відтворювальних результатів, на основі чого знаходять середній об'єм розчину KMnO_4 .

Розрахунок

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

$$T = \frac{C_{\text{екв}(\text{KMnO}_4)} \cdot M_{(\text{KMnO}_4 \cdot 1/5)}}{1000}$$

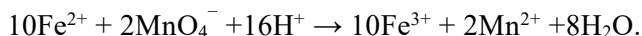
$$K = \frac{C_{\text{екв}(\text{пр.})}}{C_{\text{екв}(\text{теор.})}}$$

3.7.1.1. Практичне використання перманганатометричних визначень

1. Визначення вмісту Ферум(II) в солі Мора

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

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



У даній хімічній реакції фактор еквівалентності KMnO_4 дорівнює $1/5$, а фактор еквівалентності солі Мора – 1.

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

Приготування розчину солі Мора

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

Розрахунок наважки технічної солі Мора проводять за формулою:

$$m((NH_4)_2[Fe(SO_4)_2] \cdot 6H_2O) = \frac{C_{\text{екв}}(1 \cdot (NH_4)_2[Fe(SO_4)_2]) \cdot V(p - \text{ну солі Мора}) \cdot M(1(NH_4)_2[Fe(SO_4)_2]) \cdot 6H_2O}{1000}$$

Взяту наважку солі Мора без втрат (кількісно) переносять у мірну колбу на 100 см³, додають приблизно до половини колби розведеної сульфатної кислоти ($C_{\text{екв}}(1/2H_2SO_4) \approx 2 \text{ моль/дм}^3$) для попередження гідролізу солі Мора. Перемішують до повного розчинення наважки. Додають дистильовану воду до риски колби, ретельно перемішують.

Хід визначення

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

Розрахунки за результатами титрування:

$$C_{\text{екв}}(1(NH_4)_2[Fe(SO_4)_2]) \cdot V(NH_4)_2[Fe(SO_4)_2](p) = C_{\text{екв}}(1/5KMnO_4) \cdot V(KMnO_4(p));$$

$$C_{\text{екв}}(1(NH_4)_2[Fe(SO_4)_2]) = \frac{C_{\text{екв}}(1/5 KMnO_4) \cdot V(KMnO_4(p))}{V(NH_4)_2[Fe(SO_4)_2](p)}$$

$$m_{(NH_4)_2[Fe(SO_4)_2]} = \frac{C(1 \cdot (NH_4)_2[Fe(SO_4)_2]) \cdot V(p - \text{ну солі Мора}) \cdot M(1(NH_4)_2[Fe(SO_4)_2]) \cdot 6H_2O}{1000}$$

Далі розраховують масову частку солі в технічному продукті:

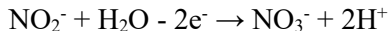
$$W(NH_4)_2[Fe(SO_4)_2] = \frac{m(NH_4)_2[Fe(SO_4)_2] \cdot 6H_2O}{m(\text{наважки})}$$

2. Визначення вмісту нітритів у технічному натрій нітриті

Сутність визначення. В кислих гарячих розчинах нітрити окиснюються до нітратів перманганатом калію. В нейтральному чи лужному середовищі нітрити не взаємодіють з калій перманганатом:



Окислення NO_2^- до NO_3^- відповідає схемі:



$$M_{\text{eNaNO}_2} = M_{\text{NaNO}_2} \cdot f = 69 \cdot 1/2 = 34,5 \text{ (г)}; f_{\text{екв}}(\text{NaNO}_2) = 1/2.$$

При повільному титруванні підкисленого розчину натрій нітриту розчином калій перманганату отримуємо занижені результати, тому що нітрити легко розкладаються кислотами з утворенням оксидів нітрогену:



Для точнішого визначення нітритів користуються методом Люнге (реверсне титрування). Приливають з бюретки розчин натрій нітриту до підкисленого розчину калій перманганату. Можна використовувати і метод оберненого титрування.

Розрахунок наважки NaNO_2 .

Розраховуємо наважку NaNO_2 такої ж концентрації, що й розчин KMnO_4 за формулою:

$$m_{(\text{NaNO}_2)} = \frac{M_{(1/2\text{NaNO}_2)} \cdot C_{\text{екв}(1/2\text{NaNO}_2)} \cdot V_{(\text{NaNO}_2)}}{1000}$$

Розраховану наважку натрій нітриту переносять в мірну колбу і доводять об'єм до мітки. Отриманим розчином наповнюють бюретку.

Хід визначення

В конічну колбу на 250 мл переносимо відміряний піпеткою точний об'єм (20 мл) робочого розчину калій перманганату і 15 мл розбавленого розчину сульфатної кислоти (1:4). Розбавляють цей розчин до 100 мл, трохи нагрівають і титрують розчином натрій нітриту до знебарвлення розчину калій перманганату від однієї краплі надлишку натрій нітриту. Титрування проводять тричі для розрахунку беруть середнє значення.

Розрахунок

$$W\%_{(\text{NaNO}_2)} = \frac{M_{(1/2\text{NaNO}_2)} \cdot C_{\text{екв}(1/5\text{KMnO}_4)} \cdot V_{(\text{KMnO}_4)} \cdot V_{\text{к}}(\text{NaNO}_2)}{V_{\text{п}}(\text{NaNO}_2) \cdot 1000 \cdot m_{(\text{NaNO}_2)}}$$

3. Визначення окиснюваності води титруванням калій манганатом(VII)

Оскільки окисна здатність калій манганату(VII) (KMnO_4) менша, ніж $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ чи KIO_3 , то за умов визначення окиснюваності окиснюються не всі органічні сполуки і окиснення не проходить до кінця. Тому цінність цього способу визначення окиснюваності води

невелика, але він широко використовується у практиці водопостачання у зв'язку з винятковою простотою і оперативністю одержування результату.

Є кілька різновидностей визначення окиснюваності води з використанням калій манганату(VII) (KMnO_4) – на холоді або за слабого нагрівання, в кислому або лужному середовищі і тлі.

Окиснюваність води визначається за певних температурних умов (залежно від вимог споживача) обробкою її протягом 10хв розчином калій манганату(VII) у присутності невеликої кількості речовини сульфатної(VI) кислоти (H_2SO_4). Частіше всього це визначення проводиться за кімнатної температури (наприклад, при аналізі води для молочного виробництва) або за температури кипіння води (для пиття і деяких інших цілей).

Окиснюваність води визначають у кислому або лужному середовищі залежно від вмісту речовини хлорид-йонів. Якщо вміст речовини хлорид-йонів у воді до 300 мг/дм^3 , то окиснюваність води визначають титруванням калій манганатом(VII) у кислому середовищі (використовується метод Кубеля), при вмісті речовини хлорид-йонів $300\text{-}1000 \text{ мг/дм}^3$ – у лужному середовищі (використовується метод Шульца), а при вмісті речовини хлорид-йонів понад 1000 мг/дм^3 окиснюваність визначають йодометричним методом у лужному середовищі.

Але будь-яка різновидність дозволяє оцінити наявність у воді лише речовин, які легко окиснюються калій манганатом(VII) (KMnO_4). Майже для всіх без винятку реальних природних або стічних вод окиснюваність, визначена за допомогою калій манганату(VII) (KMnO_4), менша, ніж ХСП.

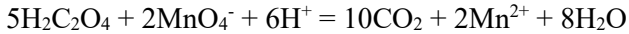
Найшвидшим окисником органічних сполук, які є у воді, є не діоксиген, а хімічний окисник, наприклад, калій манганат(VII), який практично і використовується для визначення окиснюваності води. В основі визначення окиснюваності води лежить титрування калій манганатом(VII).

Органічні сполуки окиснюються калій манганатом(VII) з невеликою швидкістю, тому окиснення їх ведуть за нагрівання.

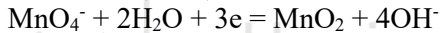
Відновлення манганат(VII)-йона в кислому середовищі проходить за рівністю:



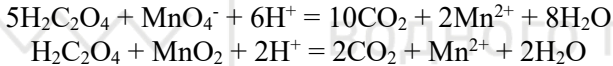
Надлишок MnO_4^- - йонів реагує з оксалатною кислотою:



Відновлення манганат(VII)-йона в лужному середовищі проходить за іншою схемою (3,4,5):



Надлишок MnO_4^- -йонів і MnO_2 реагують з оксалатною кислотою:



Надлишок оксалатної кислоти відтитровують стандартним розчином калій манганату(VII).

Хід роботи (за методом Кубеля)

1. Підготовки води до титрування.

У конічну колбу для титрування (об'ємом $\approx 250 \text{ см}^3$) відмірюють піпеткою точно 100 см^3 досліджуваної води, доливають, відмірявши мірною пробіркою, 5 см^3 сульфатної(VI) кислоти ($w(\%)(\text{H}_2\text{SO}_4) = 30$) і піпеткою точно $10,00 \text{ см}^3$ водного розчину калій манганату(VII) з молярною концентрацією речовини еквівалента KMnO_4 $0,01000 \text{ моль/дм}^3$ ($f_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$) і перемішують. Після цього забарвлену калій манганатом(VII) воду, залежно від умов визначення її окиснюваності, або залишають стояти 10хв за кімнатної температури, або нагрівають. Для цього колбу закривають годинниковим скельцем, кидають кілька скляних кульок, суміш у колбі нагрівають на електричній плитці до кипіння і кип'ятять протягом 10хв від початку кипіння, спостерігаючи за кольором: якщо колір рідини слабшає під час кип'ятіння, то додають ще кілька кубічних сантиметрів (см^3) розчину калій манганату(VII).

2. Проведення титрування.

Розчин знімають з плитки і до гарячої суміші речовин у колбі обережно піпеткою додають $10,00 \text{ см}^3$ стандартного розчину оксалатної кислоти з молярною концентрацією речовини еквівалента $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,01000 \text{ моль/дм}^3$ ($f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1/2$), перемішують до тих пір, поки розчин не знебарвиться, після чого надлишок оксалатної кислоти в гарячому розчині, яка не прореагувала з KMnO_4 , відтитровують тим же розчином калій манганату(VII) з молярною концентрацією речовини еквівалента KMnO_4 $0,01000 \text{ моль/дм}^3$ ($f_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$) до появи незникаючого протягом 1-2хв блідо-рожевого кольору.

Проводять три досліди і знаходять середнє значення величини об'єму розчину KMnO_4 , який витрачено на титрування надлишку оксалатної кислоти $-V(\text{KMnO}_4)$. Записують сумарний об'єм доданого розчину калій манганату(VII).

3. Обчислення окиснюваності води.

Окиснюваність води, виражену у грамах на 100 дм^3 води, обчислюють за формулою:

$$A_{(\text{H}_2\text{O})} = \{c(1/5\text{KMnO}_4) \cdot [V_1(\text{KMnO}_4) + V_2(\text{KMnO}_4)] - [c(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})]\} \cdot M(1/2) \cdot 1000,$$

де $A_{(\text{H}_2\text{O})}$ – окиснюваність води, г;

$V_1(\text{KMnO}_4)$ – об'єм розчину калій манганату(VII), який додають до води перед кип'ятінням, см³;

$V_2(\text{KMnO}_4)$ – середній об'єм розчину калій манганату(VII), який витрачений на титрування надлишку оксалатної кислоти, см³;

$c(1/5\text{KMnO}_4)$ – молярна концентрація речовини еквівалента KMnO_4 ($f_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$), моль/дм³;

$c(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ – молярна концентрація речовини еквівалента

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1/2$), моль/дм³,

$V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ – об'єм доданого розчину $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до аналізованої води після окиснення в ній KMnO_4 органічних сполук, см³;

$M(1/2\text{O})$ – молярна маса речовини еквівалента Оксигену,

$M(1/2\text{O}) = 0,008 \text{ г/ммоль}$ або $M(1/2\text{O}) = 8 \text{ мг/ммоль}$ або

$M(1/4\text{O}_2)$ – молярна маса речовини еквівалента діоксигену,

$M(1/4\text{O}_2) = 0,008 \text{ г/ммоль}$ або

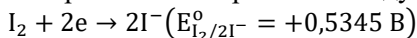
$M(1/4\text{O}_2) = 8 \text{ мг/ммоль}$;

1000 – коефіцієнт для перерахунку см³ у дм³ і на 100 дм^3 .

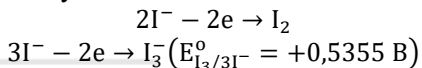
Молярну концентрацію речовини еквівалента розчину оксалатної кислоти встановлюють стандарт-титром калій манганату(VII).

3.7.2. Йодометрія

В основі йодометрії лежать реакції окиснення-відновлення за участю йоду. Про кількість речовини, яку аналізують, роблять висновок за кількістю речовини витраченого йоду:



або виділеного йоду:

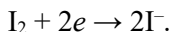


В йодометрії використовують пряме, обернене титрування і титрування замісника.

Способи титрування: піпеткування або окремих наважок. Індикатором є водний розчин крохмалю з масовою часткою розчиненої речовини 0,1-0,2%.

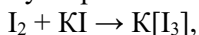
За цим методом можна визначати як окисники, так і відновники. Робочими розчинами в йодометрії є розчин йоду і натрій тіосульфату.

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



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

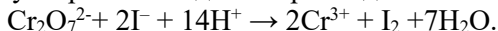
Кристалічний йод малорозчинний у воді. При 20°C в 100 г води розчиняється лише 28 мг йоду, тому для приготування стандартного розчину кристалічний йод розчиняють в насиченому розчині калій йодиду. Йод з калій йодидом утворює комплексну сполуку:



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

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

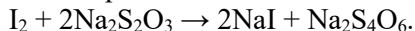
Однак, багато речовин, що містять у своєму складі атоми Оксигену, і вступають в реакції з йодид-іонами, у присутності H^+ -іонів реагують з утворенням води. Наприклад:



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

Для визначення окисників йодометричним методом використовують робочий розчин динатрій триоксотіосульфату вода 1/5 (натрій тіосульфату). Натрій тіосульфат є досить сильним

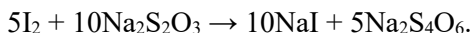
відновником, але стехіометрично взаємодіє тільки з йодом:



У даному випадку утворюється натрій йодид і натрій тетратіонат.

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

Наприклад:



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

Речовини, які повільно окиснюються йодом, тобто такі, редокспотенціали систем яких наближаються за своїм значенням до $E_{[\text{I}_3]^-/3\text{I}^-}^0$, визначають методом зворотного йодометричного титрування.

Для цього до досліджуваного розчину додають відомий надлишок розчину $\text{K}[\text{I}_3]$, а потім, через деякий час, достатній для окиснення досліджуваної речовини, відтитровують надлишок $\text{K}[\text{I}_3]$ стандартним розчином натрій тіосульфату.

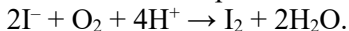
До розчину речовин, редокспотенціал систем яких більший $E_{[\text{I}_3]^-/3\text{I}^-}^0$, додають надлишок калій йодиду чи натрій йодиду, а потім йод, що при цьому виділився в еквівалентній окиснику кількості, відтитровують стандартним розчином натрій тіосульфату.

Такі методи визначення називають методами непрямого йодометричного визначення або методами титрування замісника.

За таким методом визначають, наприклад, хромати, йодати, Cl_2 , Br_2 , Cu^{2+} , Fe^{3+} та ін.: $\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$; $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.

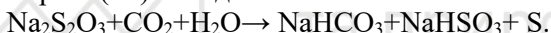
Йодометричне титрування необхідно проводити за умов, щоб запобігти втрати йоду через його леткість. Для цього титрують при охолодженні розчину і якомога швидше. Треба враховувати і те, що

йодид-іони окиснюються киснем повітря:

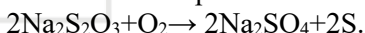


3.7.2.1. Приготування робочого розчину натрій тіосульфату (динатрій триоксотіосульфат-вода 1/5) та стандартизація за дихроматом калію

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

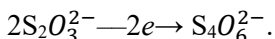
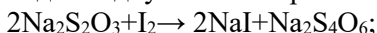


Окиснюється навіть киснем повітря:



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

Готують спочатку розчин тіосульфату з приблизною концентрацією, дають декілька днів для стабілізації приготованого розчину і після цього установлюють титр розчину за стандартною речовиною. Розчин натрій тіосульфату готують з молярними концентраціями еквівалента 0,1; 0,05; 0,02 моль/дм³. Взаємодія натрій тіосульфату з йодом відбувається за рівнянням:



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

$$f_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 1.$$

З реакції слідує, що два йони $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ віддають два електрони, перетворюючись в тетратіонат-йон.

$$M_{\text{екв.}} = M \cdot f = 248,19 \cdot 1 = 248,19 \text{ г/моль.}$$

Розраховують масу кристалічного натрій тіосульфату для приготування заданого об'єму (наприклад 250 см³) розчину з приблизною молярною концентрацією еквівалента $C_{\text{H}}(1/2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01$ моль/дм³.

$$\begin{aligned} m_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})} &= \frac{C_{\text{H}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} \cdot M_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}}{1000} = \\ &= \frac{0,01 \cdot 250 \cdot 248,19}{1000} = 0,62047 \text{ г.} \end{aligned}$$

Розраховану наважку натрій тіосульфату зважують на

технохімічних терезах, переносять у мірну колбу на 250 дм³, розчиняють у дистильованій свіжо прокип'яченій і охолодженій воді додають Na₂CO₃, щоб усунути дію CO₂ повітря (масою 0,2 г на дм³ розчину і доводять водою до мітки колби, ретельно перемішують. Отриманий розчин переносять у склянку з темного скла, закривають скляним корком і залишають на декілька днів.

Стандартні розчини найбільш стійкі рН = 9 - 10.

Стандартизація робочого розчину натрій тіосульфату

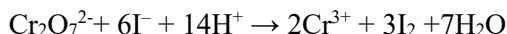
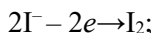
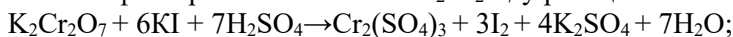
Для встановлення точної концентрації розчину тіосульфату можна використати різні первинні стандарти. Але найчастіше застосовують K₂Cr₂O₇.

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

Приготування стандартного розчину K₂Cr₂O₇. Концентрація розчину стандартної речовини повинна бути такаж як концентрація робочого розчину тіосульфату натрію.

Розрахунок наважки K₂Cr₂O₇ для приготування 100 см³ розчину з молярною концентрацією речовини еквівалента K₂Cr₂O₇ – 0,01 моль/дм³. ($f_{екв}(K_2Cr_2O_7) = 1/6$).

Визначаємо фактор еквівалентності K₂Cr₂O₇ у реакції:



Фактор еквівалентності K₂Cr₂O₇ = 1/6; M(K₂Cr₂O₇) = 49,03 г/моль.

Маса наважки K₂Cr₂O₇ становитиме:

$$m(K_2Cr_2O_7) = \frac{C_n \left(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7\right) \cdot V(K_2Cr_2O_7) \cdot M \left(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7\right)}{1000} = \\ = \frac{0,01 \cdot 100 \cdot 49,03}{1000} = 0,49035 \text{ г}$$

Оскільки практично розраховану наважку з точністю до десятитисячних грама взяти неможливо, зважують речовину так, щоб маса наважки була дуже близькою до розрахованої, а потім уточнюють концентрацію приготованого розчину K₂Cr₂O₇ у відповідності до практично отриманої маси дихромату:

$$C_{\text{H}}\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = \frac{m(\text{наважки})_{\text{пр}} \cdot 100}{V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(p)) \cdot M\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)}$$

Кристалічний $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ висушують за $150\text{--}200^\circ\text{C}$ до сталої маси.

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

*Стандартизація розчину динатрій триоксотіосульфат-вода (1/5)
за дикалій дихромат(VI)*

Хід роботи

1. Бюретку заповнюють розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, промивши її два рази цим же розчином.

2. У конічну колбу для титрування поміщають 15 см^3 розчину KI з $W_{(\%)(\text{KI})} = 5\%$, 1 M розчину H_2SO_4 і 10 см^3 стандартного розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Суміш перемішують, закривають скляною (керамічною) пластинкою і витримують у темному місці $5\text{--}7\text{ хв}$. Потім доливають 10 см^3 дистильованої води (для послаблення інтенсивності зеленуватого забарвлення Cr^{3+} - йона, який утворюється), обмивають нею скляну пластинку над колбою і титрують вміст колби розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ до блідо-жовтого кольору (колір соломи), додають краплю розчину крохмалю і титрують до переходу синього кольору у блідо-зелений від однієї надлишкової краплі $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Записують відлік об'єму за шкалою мікробюретки і перевіряють кінець титрування. Для цього до вмісту колби додають ще краплю титранту і спостерігають за зміною кольору суміші в колбі. Якщо колір не змінюється, то титрування закінчено.

Проводять $3\text{--}4$ титрування до одержування відтворюваних результатів і за результатами титрування знаходять середній об'єм розчину титранту – $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$.

3. Розрахунок молярної концентрації речовини еквівалента $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

$$C_{\text{H}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{C_{\text{H}}(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}$$

3.7.2.2. Виготовлення робочого розчину йоду

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

Спочатку готують розчин йоду в розчині калій йодиду з приблизною концентрацією.

Фактор еквівалентності йоду $f_{екв} = 1/2$. $M(1/2 I_2) = 126,9$ г/моль.

Розраховують масу наважки кристалічного йоду для отримання 250 мл розчину з молярною концентрацією речовини еквівалента 0,01 моль/дм³.

$$m(I_2) = \frac{C_n\left(\frac{1}{2}I_2\right) \cdot V(I_2)(p)_{загальн.} \cdot M\left(\frac{1}{2}I_2\right)}{1000} = \frac{0,01 \cdot 250 \cdot 126,9}{1000} = 0,3175 \text{ г.}$$

Взяту наважку кількісно переносять в мірну колбу на 250 дм³ розчиняють у насиченому розчині KI, доводять дистильованою водою до мітки, перемішують. Отриманий розчин переносять у посудину із темного скла з пришліфованим скляним корком і залишають на деякий час у темряві для стабілізації розчину.

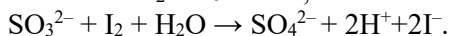
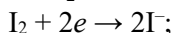
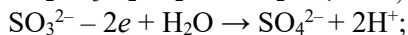
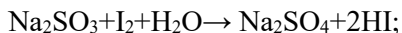
Потім стандартизують отриманий розчин йоду за титрованим робочим розчином натрій тіосульфату.

Робочий розчин йоду можна також приготувати із фіксаналу.

3.7.2.3. Практичне використання визначень методом йодометрії

1. Визначення вмісту натрій сульфату (IV) у технічному продукті

Визначення ґрунтується на хімічній реакції окиснення натрій сульфату(IV) йодом:



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

Розрахунок наважки Na_2SO_3

Готують розчин Na_2SO_3 з молярною концентрацією еквівалента $c(1/2 \text{Na}_2\text{SO}_3) = 0,01$ моль/дм³. Об'єм розчину – 100 см³.

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{c(1/2\text{Na}_2\text{SO}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{SO}_3)(p)_{\text{загальн.}} \cdot M(1/2\text{Na}_2\text{SO}_3)}{1000} = \\ = \frac{0,05 \cdot 100 \cdot 63}{1000} = 0,063 \text{ г.}$$

Зважують кристалічний Na_2SO_3 так, щоб маса наважки не дуже відрізнялася від розрахованої.

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

Щоб уникнути побічних процесів використовують метод оберненого титрування, спосіб піпеткування.

Хід визначення

У конічну колбу для титрування поміщають 15 см³ 0,01 М розчину I_2 ($f_{\text{екв.}}(\text{I}_2) = 1/2$), додають 10,00 см³ 0,01М розчину Na_2SO_3 ($f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 1/2$), закривають колбу скляною пластинкою, злегка перемішують коловими рухами і залишають у темному місці.

Через 5-7хв скляну пластинку змивають невеликим об'ємом дистильованої води і залишки йоду відтитровують 0,01М розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Перед кінцем титрування додають 1-2 краплі розчину крохмалю і титрують до зникнення синього забарвлення розчину.

Проводять 3-4 титрування (до одержування відтворюваних результатів).

Знаходять середній об'єм розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$, який витрачено на титрування залишку йоду.

Розрахунок

Обчислення масової частки (у %) Na_2SO_3 у технічному реактиві його, який аналізують:

$$W_{(\%)(\text{Na}_2\text{SO}_3)} = \frac{M(1/2\text{Na}_2\text{SO}_3) \cdot [C_{\text{екв}(1/2\text{I}_2)} \cdot V_{(\text{I}_2)} - C_{\text{екв}(\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})} \cdot V_{(\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}] \cdot V_{k(\text{Na}_2\text{SO}_3)}}{1000 \cdot V_{\text{н}(\text{Na}_2\text{SO}_3)} \cdot m_{(\text{Na}_2\text{SO}_3)}} \cdot 100\%$$

2. Йодометричне визначення кисню

Суть методу: йодометричне визначення кисню базується на реакції розчиненого кисню з гідроксидом мангану(II) та йодометричному визначенні утворених вищих за ступенем окиснення сполук.

Обладнання: 1) кисневі склянки з притертою пробкою з ємкістю 100-300 см³; терези лабораторні аналітичні; піпетки місткістю 1, 2, 5, 10 см³; бюретки місткістю 25 см³; циліндри місткістю 50, 100 см³; колби мірні місткістю 100,1000 см³; колби конічні місткістю 250 см³.

Реактиви: розчин сульфату мангану(II) (розчиняють 505 г сульфату мангану(II) MnSO₄ 5-водного у дистильованій воді і доводять об'єм до 1 дм), розчин гідроксиду калію та йодиду калію (розчиняють 700 г гідроксиду калію КОН та 150 г йодиду калію KI в 700 см³ дистильованої води, доводять об'єм до 1000 см³ дистильованою водою. Якість реактиву перевіряють так: у колбу вносять 100 см³ дистильованої води, 10см³ розведеної (1:4) сульфатної кислоти та 2 см³ розчину гідроксиду калію та йодиду калію. Після добавлення 5 см³ розчину крохмалю не повинно з'явитись забарвлення), крохмаль 0,5% індикаторний розчин (змішують 5 г крохмалю з 50 см³ дистильованої води і вливають у 950 см³ киплячої дистильованої води. У розчин додають невелику кількість консервуючої речовини (наприклад, амілового спирту, хлороформу або саліцилової кислоти).

Виконання вимірювань

У кисневу склянку, яка до верху заповнена пробкою, додають 2 см³ розчину сульфату мангану(II): наповнену піпетку занурюють до половини кисневої склянки, потім відтуляють верхній кінець і піпетку повільно виймають. Іншою піпеткою додають у пробу 2 см³ розчину гідроксиду калію з йодидом калію. При цьому піпетку занурюють тільки під рівень проби. Склянку обережно закривають так, щоб під пробкою не утворювались бульбашки повітря. Вміст склянки перемішують і залишають на 10-15хв. Після випадання осаду гідроксидів мангану склянку відкривають і піпеткою з широким кінцем, зануреним під рівень проби, додають 10 см³ розведеної (1:4) сульфатної кислоти. Кисневу склянку знову закривають і перемішують її вміст, перевертаючи кілька разів.

Потім вміст кисневої склянки переливають у колбу для титрування. Йод титрують розчином тіосульфату натрію до світло-жовтого забарвлення. Додають 1 см³ розчину крохмалю і продовжують титрування до обезбарвлення.

Вміст розчиненого кисню $C(O_2)$ мг/дм³ обчислюють за формулою:

$$C_{(O_2)} = \frac{a \cdot k \cdot 8 \cdot 10}{(V_1 - V_2)},$$

де a – витрата $Na_2S_2O_3$ на титрування проби води;

k – коефіцієнт реальної молярності $Na_2S_2O_3$ для досягнення точно 0,01 М;

8 – еквівалент кисню;

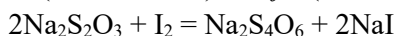
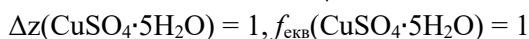
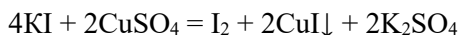
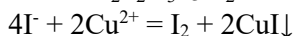
10 – коефіцієнт перерахунку при використанні 0,01М $Na_2S_2O_3$;

V_1 – об'єм кисневої склянки;

V_2 – загальний об'єм реактивів доданих у кисневу склянку.

3. Визначення вмісту купруму в купрум(II) сульфат(VI)-вода(1/5)

Купрум (II) взаємодіє з калій йодидом, окиснюючи останній до вільного йоду, кількість речовини якого встановлюють титруванням стандартним розчином $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$:



Отже, $n(CuSO_4 \cdot 5H_2O) = n(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$.

Умови реакції:

а) надлишок йодид-йонів (для зміщення рівноваги вправо);

б) слабкокисле середовище (для усунення гідролізу солі купруму(II)).

Таким чином, при йодометричному визначенні купруму використовують метод титрування замісника.

Приготувати 50,00 см³ 0,01М розчину $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Хід роботи

Розрахунок наважки $CuSO_4 \cdot 5H_2O$:

$$m_{(CuSO_4 \cdot 5H_2O)} = \frac{M_{(CuSO_4 \cdot 5H_2O)} \cdot C_{н(CuSO_4 \cdot 5H_2O)} \cdot V_{к(CuSO_4 \cdot 5H_2O)}}{1000}$$

Взяття розрахованої наважки $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на аналітичних терезах.

Приготування розчину $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Наважку $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ кількісно переносять у мірну колбу, розчиняють у дистильованій воді, розчин розводять водою до риски, закривають пробкою і старанно перемішують.

Приготування титриметричної суміші.

У конічну колбу для титрування беруть 10 см^3 приготовленого розчину купрум(II) сульфат(VI)-вода(1/5), додають 5 см^3 1 М розчину HCl і 5 см^3 розчину KI з $w(\%)(\text{KI}) = 5$. Колбу з сумішню речовин закривають скляною пластинкою, вміст перемішують коловими рухами і залишають на 5-7хв у темному місці.

Заповнення бюретки стандартним розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, попередньо промивши її два рази цим же розчином.

Проведення титрування.

Виділений вільний йод титрують стандартним розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Під кінець титрування додають 1-2 краплі розчину крохмалю і титрують до зникнення синього кольору розчину. На дні в колбі залишається білий або злегка блідо-рожевий осад. Титрування повторюють 3-4 рази до одержування добре відтворюваних результатів, на основі чого розраховують середній об'єм розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, який витрачається на титрування взятої аліквоти розчину купрум (II) сульфат (VI)-вода(1/5)- $\text{V}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$.

Розрахунок

Представлення результатів аналізу у вигляді вмісту (у %) купруму при титруванні замісника способом піпеткування:

$$w_{(\%)(\text{Cu})} = \frac{M_{(\text{Cu}^{2+})} \cdot C_{\text{H}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})} \cdot V_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})} \cdot V_{\text{K}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}}{1000 \cdot V_{\text{n}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})} \cdot m_{(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}} \cdot 100\%$$

3.8. Титриметричні методи осадження (Седиметрія)

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

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

В основі методів осаджувального титрування лежать ті хімічні реакції осадження, які задовольняють такі вимоги: а) реакція

утворення осаду проходить за точно відомим рівнянням; б) осад практично нерозчинний; в) на результати титрування не впливають процеси співосадження, г) простий спосіб фіксації ТЕ; д) відсутність побічних реакцій; е) велика швидкість випадання осаду; є) індикатор і визначуваний компонент утворюють осад більш розчинний, ніж осад визначуваного компоненту і робочого розчин).

Точність методів осадження залежать відповноти осадження визначуваної речовини, а також точності визначення ТЕ. Методів осаджувального титрування небагато, оскільки лише небагато осадів задовольняють основну вимогу до реакції в титриметрії - стехіометричність.

Теоретичними основами методів осадження є закон еквівалентів, закон дії мас та висновок з нього: осад малорозчинної речовини утворюється тоді, коли добуток молярних концентрацій речовин йонів, який осаджують і яким осаджують, більший, ніж добуток розчинності цього осаду.

Серед титриметричних методів осадження найбільше значення мають аргентометричне та меркурометричне титрування.

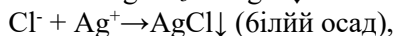
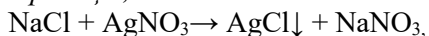
3.8.1. Аргентометрія

Титрантом в аргентометричному титруванні є розчин аргентум нітрату(V) (AgNO_3). Є такі методи аргентометричного титрування: безіндикаторні (метод просвітлення і метод рівного помутніння), індикаторні (метод Мора, метод Фольгарда, метод Фаянса).

Частіше всього використовують метод Мора або метод прямого титрування. Для визначення аніонів застосовують стандартний розчин AgNO_3 , а для визначення аргентум (1+)-йонів – стандартний розчин NaCl або KCl індикатор K_2CrO_4 (насичений розчин K_2CrO_4 , або розчин його з масовою часткою речовини 5%).

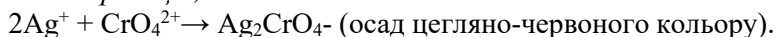
Розчин AgNO_3 завжди стандартизований. Первинні стандартні (вихідні) речовини та розчини: NaCl , KCl .

Основна хімічна реакція, яка лежить в основі методу:



$$f_{\text{екв}}(\text{NaCl}) = f_{\text{екв}}(\text{AgNO}_3) = 1$$

Хімічна реакція, яка лежить в основі визначення ТЕ:



Титрують зі «свідком».

Рівень титрування або порядок молярної концентрації речовини $AgNO_3$ у розчині: 0,1, 0,05, 0,02, 0,01 моль/дм³.

Такої ж молярної концентрації готують і розчини стандартних речовин. Водні розчини $AgNO_3$ нестійкі, особливо на світлі, тому їх зберігають у посуді з темного скла.

За методом Мора визначають хлориди і броміди.

Умови титрування: нейтральне або слаболужне середовище.

Йодиди і тіоціанати цим методом не можна визначати, оскільки осад AgI і $AgSCN$ адсорбують індикатор K_2CrO_4 , внаслідок чого забарвлюються до ТЕ. Тому ТЕ спостерігається нечітко.

За методом Фаянса визначають йодиди, а також хлориди і броміди. Індикатори – адсорбційні (флуоресцеїн, еозин тощо).

Умови титрування: нейтральне або слаболужне середовище.

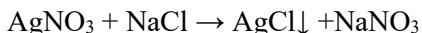
У методі Фольгарда (метод оберненого титрування, титрування, надлишку або тіоціанатометричний метод) для титрування надлишку розчину $AgNO_3$ використовують розчин амоній тіоціанату (NH_4SCN) (індикатор $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ або інша сіль феруму(III), підкислена нітратною(V) кислотою для подавлення гідролізу).

Цим методом аналізують галогеніди, тіоціанати та срібло в різних сплавах, розчинних у нітратній кислоті – HNO_3 .

Осади мають велику адсорбційну здатність у момент свого утворення. Тому в методах осаджувального титрування титрують завжди повільно, особливо близько ТЕ, після кожного додавання титранту розчин добре перемішують. Це дозволяє осадку трохи «зістаритись».

3.8.2. Виготовлення розчину аргентум нітрату та його стандартизація за натрій хлоридом

Нехай необхідно приготувати $100,00 \text{ см}^3$ $0,01M$ розчину титранту $AgNO_3$.



$f_{екв}(AgNO_3) = 1$, молярна маса речовини еквівалента $AgNO_3$ дорівнює молярній масі речовини $AgNO_3$.

Розрахунок наважки $AgNO_3$:

$$m_{(AgNO_3)} = \frac{M_{(AgNO_3)} \cdot C_{екв(AgNO_3)} \cdot V_{к(AgNO_3)}}{1000}$$

Наважку AgNO_3 зважують на технічних терезах.

Наважку AgNO_3 розчиняють у мірній колбі з корком, добре перемішують і розчин переносять у темну склянку.

Для приготування розчину AgNO_3 іноді використовують бідистильовану воду, оскільки дистильована вода містить хлорид йони.

Виготовлення первинного стандартного розчину натрій хлориду

Приготувати $50,00 \text{ см}^3$ $0,01000 \text{ M}$ розчину первинної стандартної речовини NaCl .

Молярну концентрацію речовини у розчині AgNO_3 встановлюють за «х.ч.» NaCl або KCl , які попередньо висушені за 500°C до постійної маси (Якщо NaCl має кваліфікацію «технічний», то його переосаджують із насичених розчинів (дією концентрованої хлоридної кислоти – HCl) і висушують теж за 500°C до постійної маси).

Розраховують наважку NaCl такої ж концентрації як розчин аргентум нітрату:

$$m_{(\text{NaCl})} = \frac{M_{(\text{NaCl})} \cdot C_{\text{екв}(\text{NaCl})} \cdot V_{\text{к}(\text{NaCl})}}{1000}$$

Наважку NaCl беруть на аналітичних вагах. Кількісно переносять у мірну колбу, розчин доводять дистильованою водою до мітки, закривають корком і перемішують.

Розрахунок точної молярної концентрації натрій хлориду за наважкою розраховують за формулою:

$$C_{\text{екв}(\text{NaCl})} = \frac{m_{(\text{NaCl})} \cdot 1000}{M_{(\text{NaCl})} \cdot V_{\text{к}(\text{NaCl})}}$$

Стандартизація розчину AgNO_3 за первинним стандартним розчином NaCl

Розчин AgNO_3 поміщають у бюретку, попередньо промивши її два рази цим же розчином.

У три конічні колби для титрування переносять по 10 см^3 водного стандартного розчину NaCl , додають по 10 см^3 дистильованої води, 1-2 краплі насиченого розчину K_2CrO_4 і повільно титрують при сильному перемішуванні рідини в колбі після додавання кожної чергової краплі титранту до одержування однакового цегляно-червоного кольору в усіх трьох колбах. Розходження між паралельними титруваннями не повинні

перевищувати 0,01 см³. На основі одержаних результатів титрування стандартного розчину NaCl у кожній з трьох колб розраховують середній об'єм AgNO₃ – V(AgNO₃), який витрачено на титрування стандартного розчину NaCl.

3. Титрування у присутності «свідка». Відтитровані два розчини залишають «свідком», а вміст третьої колби виливають у спеціальну банку «для відходів срібла», стінки колби споліскують водним розчином амоніаку (який виливають назад у склянку з амоніаком), колбу добре промивають водопровідною і дистильованою водою.

Щоб врахувати витрати AgNO₃ на індикатор, ставлять «контрольний» (глухий) дослід. Для цього в чисту колбу для титрування відміряють мірним циліндром об'єм дистильованої води, рівний сумарному об'єму у колбі зі «свідком», додають стільки ж індикатора K₂CrO₄, як і при титруванні стандартного розчину NaCl AgNO₃, і цю суміш титрують із бюретки розчином AgNO₃ до такого ж цегляно-червоного кольору, як у двох «свідків». Відмічають об'єм розчину AgNO₃, який витрачено на «контрольний» дослід. Звичайно, на це витрачається кілька крапель розчину AgNO₃ – V_{«контрольний»}(AgNO₃). Цей об'єм віднімають від середнього об'єму AgNO₃, витраченого на титрування NaCl, і знаходять об'єм розчину AgNO₃, який витрачається на титрування стандартного розчину NaCl, $V(\text{AgNO}_3) - V_{\text{«контрольний»}}(\text{AgNO}_3) = V(\text{AgNO}_3)$. Молярну концентрацію речовини AgNO₃ у розчині розраховують за формулою:

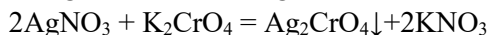
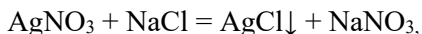
$$C_{\text{екв}}(\text{AgNO}_3) = \frac{C_{\text{н}}(\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl})}{V(\text{AgNO}_3)}$$

3.8.3. Практичне використання визначень методом аргентометрії

1. Визначення вмісту солі в хлібопродуктах

Визначення масової частки повареної солі в хлібопродуктах полягає в титруванні хлорид іонів аргентум нітратом в присутності індикатора-реагента хромата калію до появи червонувато-бурого забарвлення.

Хімізм



Відбір та підготовка проби

У виробках, в яких м'якоть відокремлюється від скоринки легко, аналізують лише м'якоть. В інших виробках (сухарі, бублики) аналізують виріб із скоринкою. Пробу відбирають таким чином, а саме: із контейнера відбирають окремі вироби в кількості 0,2% всієї партії, але не менше 5 при масі одного виробу від 1-3 кг, 0,3% всієї партії, але не менше 10 штук при масі окремого виробу менше 1 кг.

Із виборки відбирають один виріб, якщо його маса більше 400 г. Якщо виріб масою від 400-200 г відбирають не менше двох виробів.

Не менше трьох виробів відбирають при масі одного 200-100 г.

а) маса виробу 200-500 г і більше. Зразки розрізають навпіл за шириною і від однієї половини відрізають кусок масою біля 70 г, у якого зрізають шкірку товщиною 1 см. б) маса виробу менше 200 г.

Беруть цілі булочки, зрізають скоринку шаром 1 см. Із виробів, відібраних для аналізу, видаляють всі добавки (повидло, ізюм і т.д.) а також поверхневу обсіпку. Відібрану м'якоть добре подрібнюють, перемішують і складають у колбу з притертим корком.

Проведення аналізу

Зважують 25 г подрібненої м'якоті з точністю до 0,05 г і висипають в суху колбу на 500 мл з притертим корком. Мірну колбу на 250 мл наповнюють до мітки дистильованою водою. Четверту частину відміряної води вливають у колбу з хлібом і швидко розтирають скляною паличкою з гумовим наконечником до однорідної маси. До отриманої суміші приливають всю відміряну воду. Колбу закривають корком і суміш енергійно струшують протягом 2хв. Після цього суміш залишають стояти 10хв при кімнатній температурі. Потім суміш знову енергійно струшують протягом 2хв і залишають відстоятися протягом 8хв.

Після відстоювання прозору рідину обережно зливають через сито або марлю в суху склянку. Відбирають піпеткою по 25 мл рідини в дві конічні колби, добавляють по 1 мл розчину хромату калію і титрують 0,1N розчином AgNO_3 до зміни забарвлення із жовто-зеленого до червонувато-бурого.

Розрахунок

Масову частку повареної солі (W) визначають у відсотках за формулою:

$$W = \frac{V \cdot 0,005845 \cdot V_1 \cdot 100}{V_2 \cdot m},$$

де V – об'єм 0,1н розчину аргентум нітрату, який витрачено на титрування в мл;

0,005845 – маса хлориду натрію, яка відповідає 1 см³ 0,1н розчину аргентум нітрату;

V_1 – об'єм води, взятий для приготування водної витяжки;

V_2 – об'єм розчину, взятий для титрування;

m – маса виробу, взята для аналізу.

3.9. Комплексиметричне титрування

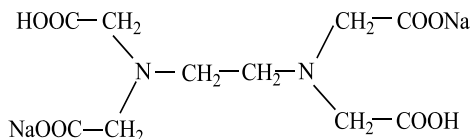
Комплексонометричне титрування ґрунтується на утворенні розчинних комплексів між метал-іоном і комплексуючими агентами – неорганічними чи органічними лігандами.

Вимога до реакцій комплексоутворення: реакції комплексоутворення повинні супроводжуватися досить великим зменшенням енергії Гіббса – ΔG_i , отже, великою константою рівноваги; стехіометричність реакцій; досить велика швидкість реакцій; зручний спосіб фіксації ТЕ.

Найпоширенішим методом комплексиметричного титрування є комплексонометричне (хелатометрія).

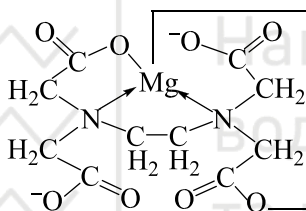
Комплексонометричне титрування базуються на реакціях, що супроводжуються утворенням комплексних сполук катіонів з органічними реагентами – комплексонами. Сполуки, що при цьому утворюються, називаються внутрішньоконкомплексними (хелатами).

Комплексоми – найчастіше є похідними α -амінополікарбонових кислот. Серед комплексонів найпоширенішими є комплексон II (етилендіамінтетраацетатна кислота) та її динатрієва сіль – комплексон III (трилон Б):



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

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

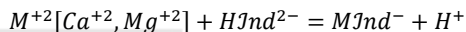


Реакції між комплексоном і йонами металів комплексоутворювачів проходять стехіометрично.

Стійкість комплексів катіонів металів з трилоном Б у значній мірі залежить від природи металу та рН середовища. Наприклад, Fe^{3+} -іони з трилоном Б утворюють дуже стійкі комплекси і можуть бути визначені в кислому середовищі. Більшість катіонів у цих умовах утворюють менш стійкі комплексні сполуки, тому їх визначення проводять у присутності амоніачного буферного розчину (рН = 8,0-9,0), який зв'язує гідроген-іони, що утворюються внаслідок реакції. Як титранти використовують розчини трилону Б 0,02-0,1 молярної концентрації.

Незалежно від характеру катіона і ступеня його окиснення взаємодія його з комплексоном відбувається у молярних співвідношеннях 1:1 – один моль трилону Б взаємодіє з 1 молям будь-якого катіона. Отже, у даному випадку фактор еквівалентності трилону Б і фактор еквівалентності будь-якого катіона становлять 1, тобто молярні маси еквівалентів трилону Б і катіона дорівнюють їх молярним масам відповідно. Для фіксування кінцевої точки титрування у комплексонометрії застосовують металохромні індикатори, що теж являють собою комплекси і утворюють з досліджуваними катіонами хелати, але менш стійкі, ніж комплекс йона металу з трилоном Б. При досягненні точки еквівалентності відбувається руйнування комплексу йона металу з індикатором і розчин набуває забарвлення звільненого індикатора. Як індикатори при комплексонометричних титруваннях часто застосовують барвники: кислотний хром темно-синій, кислотний хромоген чорний спеціальний (інакше еріохром чорний Т), ксиленоловий оранжевий і інші. Наприклад: еріохром чорний Т утворює з

катионами комплекси, що мають у лужному середовищі червоно-фіолетове забарвлення:



синій (блакитний) винно-червоний

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

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

Первинні стандартні речовини в комплексонометрії: $ZnSO_4$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $CaCl_2$, $CaCO_3$.

Всі названі первинні стандартні речовини іноді є у вигляді стандарт-титрів.

Рівень титрування: 0,02, 0,05, 0,1M розчини ЕДТА, ($f_{екв}(ЕДТА) = 1$).

Придатність води для приготування розчину ЕДТА встановлюють за допомогою індикатора кислотного хромового чорного спеціального. Для цього до 100 см³ дистильованої вода додають 5 см³ амоніачного буферного розчину і 0,1 г суміші індикатора з натрій хлоридом (1:200). Забарвлення розчину стає фіолетовим, переходить у синє при додаванні 1-2 крапель 0,05 M розчину ЕДТА і знову переходить у фіолетове при додаванні 1-2 крапель 0,1 M розчину цинк сульфату ($f_{екв}(ZnSO_4) = 1$). Якщо вода цю пробу не витримує, вона містять домішки метал-йонів і її очищають пропусканням через колонку з катіонітом КУ-2.

Використання комплексонометрії:

а) для визначення твердості води ($T(H_2O)$), а також Ca^{2+} , Mg^{2+} -йонів у різних соках на цукроварних заводах, підприємствах харчової і паперової промисловості, у вапняку, доломіті, магнезиті, ґрунтах, добривах, молоці, крові, рослинних і тваринних тканинах тощо;

б) для аналізу різних сплавів та руд на кольорові метали.

Точність визначення 0,20-0,30%.

3.9.1. Приготування розчину динатрій етилендіамінтетраацетат-вода (1/2) і його стандартизація за магній сульфатом

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

Трилон Б не відповідає вимогам до первинних стандартів і приготувати робочий титрований розчин його за наважкою неможливо.

Розраховують масу наважки трилону Б для приготування розчину заданого об'єму і заданої концентрації. Нехай, наприклад, треба приготувати 1дм^3 розчину трилону Б з молярною концентрацією речовини еквівалента – $0,05$ моль/ дм^3 .

Розраховану наважку ЕДТА, зважену на технічних терезах переносять в мірну колбу, розчиняють в невеликому об'ємі води, а потім розчин доводять до мітки, закривають корком, перемішують. Для розчину дистильовану воду перевіряють на присутність йонів металу.

$$\begin{aligned} m(\text{Na-ЕДТА} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) &= \frac{c(1\text{Na-ЕДТА} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na-ЕДТА} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot M(1\text{NaЕДТА} \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{1000} = \\ &= \frac{0,05 \cdot 1000 \cdot 372,239}{1000} = 18,6 \text{ г.} \end{aligned}$$

Приготувати розчин трилону Б можна також з фіксаналу.

Для стандартизації розчину трилону Б використовують стандартні речовини, ZnSO_4 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Ці речовини є у вигляді стандарт титрів.

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

$$\begin{aligned} c(1\text{MgSO}_4) &= 0,0500 \text{ моль/дм}^3; \\ M(1\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) &= M(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 246,47 \text{ г/моль}; \\ V(\text{MgSO}_4(\text{p})) &= 100 \text{ см}^3. \\ m(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) &= \frac{c(\text{MgSO}_4) \cdot V(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot M(1\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})}{1000} = \\ &= \frac{0,05 \cdot 1000 \cdot 246,47}{1000} = 1,2324 \text{ г.} \end{aligned}$$

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

розрахованої.

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

$$c(\text{1MgSO}_4) = \frac{m(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})_{\text{пр}} \cdot 1000}{V(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})(\text{р}) \cdot M(\text{1MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})}$$

Стандартизація розчину ЕДТА за MgSO₄ · 7H₂O.

Відбирають піпеткою 10 см³ отриманого стандартного розчину MgSO₄, переносять у колбу для титрування, додають амонійно-буферний розчин близько 5 см³ (рН ≈ 9,0-10). До розчину у колбі вносять індикатор еріохром чорний Т у кристалічному вигляді на кінчику шпателя приблизно 20-30 мг. При цьому вміст колби набуде винно-червоного забарвлення.

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

Бюретку заповнюють розчином трилону Б, концентрацію якого треба встановити. Титрують до різкої зміни забарвлення з винно-червоного до синього від одної краплі доданого розчину трилону Б.

Розрахунок концентрації розчину трилону Б

$$c(\text{трилону Б}) \cdot V(\text{трилону Б}(\text{р})) = c(\text{1MgSO}_4) \cdot V(\text{MgSO}_4(\text{р}));$$

$$c(\text{трилону Б}) = \frac{c(\text{1MgSO}_4) \cdot V(\text{MgSO}_4(\text{р}))}{V(\text{трилону Б}(\text{р}))}$$

3.9.2. Практичне використання визначень методом комплексометрії

1. Визначення загальної твердості (жорсткості) води

Комплексометричне визначення загальної твердості води полягає у титруванні проби води робочим розчином трилону Б в присутності індикатора еріохрому чорного і амонійно-буферної суміші до зміни забарвлення з винно-червоного в синій колір.

Теоретична частина

Загальну твердість води визначають в питній, підземній, поверхневій водах, а також в стічних водах. Загальна твердість води зумовлена наявністю в ній йонів кальцію і магнію.

Твердість води зумовлена гідрогенкарбонатами кальцію і магнію називається тимчасовою (карбонатною) твердістю. Некарбонатна твердість (постійна) визначається як різниця між загальною і карбонатною твердістю і вказує на кількість йонів кальцію та магнію, еквівалентній аніонам: хлорид, сульфат і іншим.

Розчинені у воді сполуки іонів кальцію та магнію з трилоном Б утворюють міцні безбарвні розчинні у воді комплексні сполуки. Точку еквівалентності встановлюють за допомогою метал-індикатора еріохрому чорного, який з катіоном кальцію та магнію утворює нестійку комплексну сполуку винно-червоного кольору.

Хід роботи

В конічну колбу на 250 мл відбираємо піпеткою Мора 100 мл аналізуючої води, додаємо 5 мл амоніачно-буферного розчину і щіпку індикатора еріохрому чорного. Вода забарвилась в винно-червоний колір, так як утворилася нестійка комплексна сполука еріохрому чорного з катіонами кальцію та магнію. Титруємо 0,1 Н розчином трилону Б до зміни забарвлення в синій колір. Під час титрування катіони кальцію та магнію зв'язуються в міцну безбарвну комплексну сполуку з трилоном Б і вивільняється індикатор, який має синє забарвлення. Титрування проводять три рази, для розрахунку беруть середнє значення.

Розрахунок

Твердість води (T_3) вимірюють числом мілімолей-еквівалентів кальцію і магнію в одному літрі води.

$$T_3 = \frac{V \cdot C_H \cdot K \cdot 1000}{V_1}$$

V – об'єм робочого розчину трилону Б, який пішов на титрування, в мл;

C_H – концентрація робочого розчину трилону Б;

K – поправочний коефіцієнт;

V_1 – об'єм аналізуючої води.

Для дослідження взяти воду з різних джерел для порівняння.

За ступенем жорсткості вода поділяється на:

- дуже м'яка вода – до 2 ммоль-екв/дм³;
- м'яка вода – до 4 ммоль-екв/дм³;
- вода середньої жорсткості – 4-8 ммоль-екв/дм³;
- жорстка вода – 8-12 ммоль-екв/дм³;
- дуже жорстка вода – більше 12 ммоль-екв/дм³.

2. Визначення постійної і тимчасової твердості води

Метод полягає у визначенні твердості води, попередньо прокип'яченої та профільтрованої, шляхом титрування розчином трилону Б в присутності індикатора еріохрому чорного та амоніачно-буферного розчину до зміни забарвлення з винно-червоного до синього.

Теоретична частина

Твердість води зумовлена гідрогенкарбонатами кальцію і магнію називається тимчасовою (карбонатною) твердістю. Некарбонатна твердість (постійна) визначається як різниця між загальною і карбонатною твердістю і вказує на кількість іонів кальцію та магнію, еквівалентній аніонам: хлорид, сульфат і ін.

Хід роботи

В круглодонну колбу з зворотним холодильником поміщаємо 200 мл аналізуючої води і кип'ятимо протягом години. Для рівномірного кипіння кидаємо кипілки (пемза, битий фарфор). Колбу з водою охолоджуємо, переливаємо в мірну колбу на 200 мл і доводимо дистильованою водою до мітки. Вміст колби перемішуємо і фільтруємо через фільтр, відкидаючи перші порції фільтрату. Відбираємо точно 100 мл фільтрату, виливаємо в конічну колбу, приливаємо 5 мл амоніачно-буферного розчину і всипаємо щіпку індикатора, розчин забарвлюється у винно-червоний колір, так як утворюється нестійка комплексна сполука індикатора з катіонами. Титруємо розчином трилону Б (0,1 н) до появи синього кольору. Титрування проводиться 3 рази, для розрахунку береться середнє значення.

Розрахунок

$$T_{\text{постійна}} = \frac{V \cdot C_{\text{н}} \cdot 1000}{V_1},$$

де $C_{\text{н}}$ – концентрація трилону Б;

V – об'єм робочого розчину трилону Б, що пішов на титрування;

V_1 – об'єм аналізуючої води.

Величину тимчасової твердості вираховують за формулою:

$$T_{\text{тимчасова}} = T_{\text{загальна}} - T_{\text{постійна}}$$

3. Визначення вмісту кальцій і магній-йонів у їх спільній присутності

Методика роботи

Наважку суміші солей кальцію і магнію, взяту на аналітичних терезах, кількісно переносять у мірну колбу місткістю 100,0 см³, розчиняють у дистильованій воді, доводять цією ж водою до риски, щільно закривають і старанно перемішують.

Визначення вмісту кальцій-йонів

У конічну колбу для титрування поміщають 10 см³ приготовленого розчину суміші солей, додають 10 см³ води, 5 см³ 1 М розчину NaOH на кінці шпателя суміші кристалічного індикатора мурексиду з натрій хлоридом (1:200), вміст колби старанно перемішують коловими рухами і титрують стандартним розчином ЕДТА до переходу рожевого кольору у фіолетовий. Записують витрачений об'єм стандартного розчину ЕДТА- V_1 (ЕДТА).

Визначення сумарного вмісту кальцій- і магній-йонів

До 10 см³ аналізованого розчину суміші солей додають 10 см³ води, 5 см³ амоніачного буферного розчину, на кінчику шпателя індикаторної суміші хромогену чорного з натрій хлоридом, вміст колби добре перемішують коловими рухами до повного розчинення індикатора і повільно, краплями титрують стандартним розчином ЕДТА до переходу вишнево-червоного кольору розчину в синій. Записують витрачений об'єм розчину ЕДТА- V_2 (ЕДТА).

Розрахунок об'єму розчину ЕДТА – V_2 (ЕДТА), який витрачено на титрування солі магнію: $V(\text{ЕДТА}) = V_2(\text{ЕДТА}) - V_1(\text{ЕДТА})$.

Обчислення вмісту (у %) кальцій- і магній-йонів у суміші:

$$W(\%) (\text{Ca}^{2+}) = \frac{M(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{ЕДТА}) \cdot V_1(\text{ЕДТА}) \cdot V_k(\text{суміші})}{1000 \cdot V_n(\text{суміші}) \cdot m(\text{суміші})} \cdot 100\%$$

$$W(\%) (\text{Mg}^{2+}) = \frac{M(\text{Mg}^{2+}) \cdot c(\text{ЕДТА}) \cdot V(\text{ЕДТА}) \cdot V_k(\text{суміші})}{1000 \cdot V_n(\text{суміші}) \cdot m(\text{суміші})} \cdot 100\%$$

4. Визначення вмісту кальцій і магній-йонів у водній ґрунтовій витяжці

Використання комплексонометричного методу дозволяє визначати вміст кальцій- і магній-йонів у водній витяжці з ґрунту.

Спочатку визначають сумарний вміст кальцій- і магній-йонів, титруючи водну витяжку з ґрунту стандартним розчином ЕДТА у

присутності хромогену чорного. Потім знаходять вміст лише кальцій-йонів, титруючи витяжку з ґрунту у лужному середовищі цим же стандартним розчином ЕДТА у присутності індикатора мурексиду. За різницею двох визначень знаходять вміст магній-йонів.

Хід роботи

Одержання водної витяжки з ґрунту і визначення сумарного вміст кальцій- і магній-йонів у ній.

Повітряно-сухий ґрунт розтирають у порцеляновій ступці і просіюють через сито з діаметром отворів 1 мм. З такого ґрунту беруть середню пробу.

Наважку повітряно-сухого ґрунту 100 г беруть на технічних, уточнюючи на аналітичних терезах.

Наважку ґрунту переносять (за допомогою широкогорлої лійки для сипких речовин) у колбу об'ємом 1 дм³ (краще з притертою пробкою), доливають 1000 см³ прокип'яченої охолодженої дистильованої води, щільно закривають пробкою і збовтують 3-5хв (за наявності ротатора для збовтування беруть склянку з притертою пробкою з товстостінного скла). Вміст колби добре збовтують і одержану суспензію фільтрують через сухий складчастий фільтр, вставлений у велику лійку. (Фільтрувати треба так, щоб більша частина ґрунту зразу попала на фільтр. При цьому розчин, проходячи крізь ґрунт на фільтрі і сам фільтр, краще фільтрується. Якщо фільтрат виявиться каламутним, то його повторно фільтрують через цей же фільтр).

50,00 см³ ґрунтової витяжки піпеткою переносять у колбу для титрування, нагрівають до 60-70° С, додають 5 см³ амоніачної буферної системи, на кінчику шпателя індикаторної суміші хромогену чорного з натрій хлоридом, і вміст колби перемішують коловими рухами до повного розчинення індикатора і утворення винно-червоного кольору.

Вміст колби титрують із мікробюретки 0,01 М розчином ЕДТА до переходу винно-червоного кольору в синій. Виконують 3-4 титрування до одержування відтворюваних результатів і знаходять середній об'єм стандартного розчину ЕДТА, витрачений на одне титрування, – V (ЕДТА).

Обчислення сумарного вмісту (у ммольях) кальцій- і магній-йонів в аліквоті водної витяжки з ґрунту.

Вміст кальцій- і магній-йонів (у ммольях) у водній витяжці з ґрунту (масою 100 г у 1000 см³ розчину) розраховують за формулою:

$$n(\text{Ca}^{2+}\text{Mg}^{2+}) = \frac{C_{\text{екв}}(\text{ЕДТА}) \cdot V(\text{ЕДТА})}{V_{\text{п}}(\text{ґрунтової витяжки})}$$

де $C_{\text{екв}}(\text{ЕДТА})$ – молярна концентрація речовини ЕДТА у розчині, моль/см³;

$V(\text{ЕДТА})$ – середній об'єм розчину ЕДТА, витрачений на одне титрування, см³;

$V_{\text{п}}$ – об'єм розчину в ґрунтової витяжки, взятий для одного титрування, об'єм піпетки, см³.

5. Визначення вмісту (у молях) кальцій-йонів у ґрунтовій витяжці

Хід роботи

50 см³ ґрунтової витяжки піпеткою переносять у колбу для титрування, мірною пробіркою доливають 2,5 см³ 2 М розчину натрій гідроксиду, додають на кінчику шпателя 10-20 мг суміші індикатора мурексиду з натрій хлоридом і вміст колби перемішують коловими рухами до повного розчинення індикатора і утворення рожевого кольору.

Вміст колби титрують із мікробюретки 0,01 М розчином ЕДТА до синьо-фіолетового стійкого кольору 2-3хв. Проводять 3-4 титрування до одержування відтворюваних результатів і знаходять середній об'єм стандартного розчину ЕДТА, витрачений на одне титрування, – $V(\text{ЕДТА})$.

Вміст кальцій-йонів (у ммольях) у водній витяжці з ґрунту (масою 100 г у 1000 см³ розчину) розраховують за формулою:

$$n(\text{Ca}^{2+}) = \frac{C_{\text{екв}}(\text{ЕДТА}) \cdot V(\text{ЕДТА})}{V_{\text{п}}(\text{ґрунтової витяжки})}$$

де $C_{\text{екв}}(\text{ЕДТА})$ – молярна концентрація речовини ЕДТА у розчині, моль/см³;

$V(\text{ЕДТА})$ – середній об'єм розчину ЕДТА, витрачений на одне титрування, см³;

$V_{\text{п}}$ – об'єм розчину ґрунтової витяжки, взятий для одного титрування, об'єм піпетки, см³.

Вміст магній-йонів (у молях) у водній витяжці знаходять як різницю двох визначених кількостей речовин йонів:

$$n(\text{Mg}^{2+}) = n(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - n(\text{Ca}^{2+})$$

Тоді $m(\text{Ca}^{2+}) = [M(\text{Ca}^{2+}) \cdot n(\text{Ca}^{2+}) \cdot V_{\text{к}} / V_{\text{п}}] / 1000, \text{ г};$
 $m(\text{Mg}^{2+}) = [M(\text{Mg}^{2+}) \cdot n(\text{Mg}^{2+}) \cdot V_{\text{к}} / V_{\text{п}}] / 1000, \text{ г};$

6. Визначення кальцію в молоці

Із загальної кількості мінеральних речовин молока до 20% становить кальцій.

Кількість кальцію в молоці різних тварин залежить від виду тварин, типу годівлі, пори року та інших чинників. Середній вміст кальцію в молоці сільськогосподарських тварин становить: у корови – 140 мг%, кози – 142 мг %, кобили – 83 мг%.

Хід роботи

В одну колбу (А) відміряють 2 мл молока (дослід), в іншу таку саму колбу (В) – 2 мл дистильованої води (контроль). До молока доливають 48 мл дистильованої води, 0,4 мл 9 Н розчину гідроксиду натрію і шпателем додають трохи мурексиду. Титрують 0,01 Н розчином динатривої солі етилендіамінтетраацетатної кислоти доти, доки забарвлення суміші не стане фіолетовим. Паралельно титрують контрольну пробу. Значення, отримане під час титрування досліджуваної проби А, є різницею між титруванням контрольної проби.

Розрахунок

$$X = 0,2 \cdot (a - b) \cdot 50,$$

де X – вміст кальцію, мг %;

0,2 – кількість (мг) кальцію, відповідна 1мл 0,01 Н розчину динатривої солі етилендіамінтетраацетатної кислоти;

a – об'єм 0,01 Н розчин динатривої солі етилендіамінтетраацетатної кислоти, яка використана на титрування досліджуваної проби, мл;

b – об'єм 0,01 Н розчин динатривої солі етилендіамінтетраацетатної кислоти, використана на титрування контрольної проби, мл;;

50 – перерахунок мг на %.

Контрольні запитання

1. Які розчини називаються титрованими?
2. Як розрахувати титр розчину, коли відома його молярна концентрація і молярна концентрація еквівалента?
3. У яких об'ємних співвідношеннях реагують між собою розчини з однаковими молярними концентраціями еквівалентів?
4. Які робочі розчини і індикатори застосовують в методі кислотно-основного титрування?
5. Що таке первинні і вторинні стандартні розчини?
6. Які вимоги пред'являються до первинних стандартів?
7. Що таке постійна і карбонатна жорсткість води?
8. Які робочі розчини і індикатори застосовують при титруванні аргентометричним методом?
9. Які речовини можна аналізувати аргентометричним методом?
10. Як проводиться стандартизація робочого розчину AgNO_3 ?
11. У якій послідовності будуть випадати осаді при аргентометричному визначенні суміші, що містить йони Cl^- , Br^- , I^- при однаковій молярній концентрації?
12. Який робочий розчин і який індикатор застосовують при титруванні методом перманганатометрії?
13. Для яких визначень користуються методом перманганатометрії?
14. Яка установочна речовина застосовується у більшості випадків для стандартизації розчину калій перманганату?
15. Визначити молярну масу еквівалента окисника і відновника в реакції: $5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$.
16. Які робочі розчини і який індикатор застосовують у йодометрії?
17. Яка молярна маса еквівалента $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ у його реакції з йодом?
18. Як проводять стандартизацію робочого розчину натрій тіосульфату?
19. Як готують і стандартизують робочий розчин йоду?
20. Як визначають вміст окисників йодометричним методом?
21. Як визначають вміст відновників йодометричним методом?
22. Чому при йодометричному визначенні окисників KI додають у надлишку?

РОЗДІЛ IV. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Класичні хімічні методи кількісного аналізу нині не можуть задовольнити потреби практики у швидкості визначення малих мас речовини. Зокрема, для росту рослин і тварин, для біохімічних процесів і нормального розвитку будь-якого живого організму велике значення мають малі маси речовин різних хімічних елементів, так званих мікроелементів, оскільки недостача або великий надлишок будь-якого з мікроелементів може призвести до захворювання живих організмів, припинення росту і розвитку рослинного чи тваринного організму.

Велике значення має визначення малого вмісту різних речовин при аналізі мінералів, гірських порід, у контролі хімічного виробництва тощо. У таких випадках при аналізі різних матеріалів широкого користування застосовують фізичні і фізико-хімічні методи кількісного аналізу.

Фізичні методи кількісного аналізу ґрунтуються на залежності між параметрами певних фізичних властивостей речовини (системи) та її складом, природою чи вмістом речовини у пробі, яку аналізують.

Підготовчий етап фізичних методів кількісного аналізу полягає в експериментальному встановленні залежності певної фізичної властивості речовини від кількості або концентрації цієї речовини у розчині. На основі одержаних даних складають таблиці, за якими легко визначити невідому концентрацію речовини, якщо виміряти параметр якоїсь фізичної властивості системи. Наприклад, якщо $\rho(\text{HCl}_{\text{розч.}}) = 1,12 \text{ г/см}^3$, то $w(\%)(\text{HCl}) = 24$.

Найчастіше використовують такі фізичні методи кількісного аналізу: денситометрію, рефрактометрію, поляриметрию, термічний, радіоактиваційний і рентгено-флуоресцентний аналізи, фотометрію полум'я, атомну абсорбцію тощо.

В основі фізико-хімічних методів кількісного аналізу лежать хімічні реакції, в результаті яких змінюються фізичні властивості аналізуючого об'єкта, наприклад, забарвлення, електропровідність тощо. Залежно від того, які властивості використовуються в аналізі, розрізняють оптичні, електрохімічні, хроматографічні, радіометричні фізико-хімічні методи кількісного аналізу. Важливою особливістю фізико-хімічних методів є експресність, виконання аналізу без руйнування зразка, автоматизація процесу аналітичного

визначення тощо. Нині фізико-хімічні методи аналізу ефективно використовують для контролю за рівнем забруднення навколишнього природного середовища – ґрунту, повітряного і водного басейнів.

У фізико-хімічних методах аналізу використовується спеціальна вимірвальна апаратура. Тому їх часто ще називають інструментальними методами. Майже всі фізико-хімічні методи є відносними або вторинними, оскільки потребують використання стандартних зразків (СЗ) або еталонів. Хімічні і фізико-хімічні методи аналізу взаємно доповнюють один одного. Абсолютні або первинні хімічні методи аналізу часто використовують для приготування СЗ або еталонів.

4.1. Оптичні методи

В оптичних методах аналізу використовується залежність між складом речовини та оптичними властивостями її (наприклад, інтенсивність забарвлення, оптичне поглинання або оптична густина, коефіцієнт заломлення, спектральна характеристика тощо).

До оптичних методів належать візуальна колориметрія, фотокolorиметрія, спектрофотометрія, нефелометрія, турбідиметрія, методи спектрального аналізу, рефрактометрія, тощо.

4.1.1. Візуальна колориметрія

Візуальна колориметрія полягає у переведенні визначуваного компонента в забарвлену сполуку і візуальному порівнянні забарвлення досліджуваного розчину із забарвленням стандартного розчину відомої концентрації, що дозволяє зробити висновок про вміст компонента у досліджуваному розчині.

Візуальні методи колориметрування: метод стандартних серій (метод шкали), розбавлення або урівнювання, колориметричне титрування. Це досить швидкі і чутливі методи.

Метод стандартних серій (шкали). Інтенсивність забарвлення досліджуваного розчину порівнюють з інтенсивністю забарвлення стандартних розчинів серії, для виготовлення якої беруть 10-15 однакових пробірок, у першу наливають 0,1 мл стандартного розчину, у другу – 0,2 мл і так далі, збільшуючи його кількість за геометричною прогресією.

Потім додають усі реактиви, потрібні для утворення забарвленої сполуки. Аналогічно обробляють досліджуваний розчин.

Вміст речовини в досліджуваному розчині дорівнюватиме вмісту речовини в стандартному розчині з однаковим забарвленням.

Метод колориметричного титрування. Дві однакові пробірки діаметром 2-2,5 см і висотою 25-30 см вставляють у штатив (Рис. 4.2), в обидві пробірки наливають реактиви: в першу – досліджуваний розчин, а в другу поступово додають

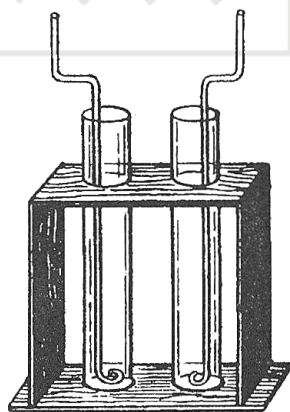


Рис. 4.2. Пробірки з мішалками для колориметричного титрування

стандартний (з відомою концентрацією речовини) розчин із бюретки. Стандартний розчин додають доти, поки інтенсивність забарвлення обох розчинів не зрівняється при однакових об'ємах. Розчини в обох пробірках весь час перемішують. Вміст речовини знаходять за об'ємом доданого стандартного розчину. Це легко зробити тому, що концентрація стандартного розчину відома.

Перевага методу колориметричного титрування полягає в тому, що цей метод можна застосувати тоді, коли забарвлена сполука недостатньо стійка в часі (тіоціанат феруму).

4.1.2. Теоретичні основи фотоколориметричного аналізу

В основі колориметричного методу аналізу лежать реакції утворення або руйнування забарвлених сполук, тобто сполук, здатних поглинати світло. Під час утворення забарвленої сполуки кількість продукту реакції пропорційна інтенсивності забарвлення; руйнування забарвленої сполуки характеризується зменшенням інтенсивності забарвлення, пропорційним кількості продукту реакції.

У колориметричному аналізі застосовуються реакції різних

типів.

Колориметричне визначення складається з двох основних етапів:

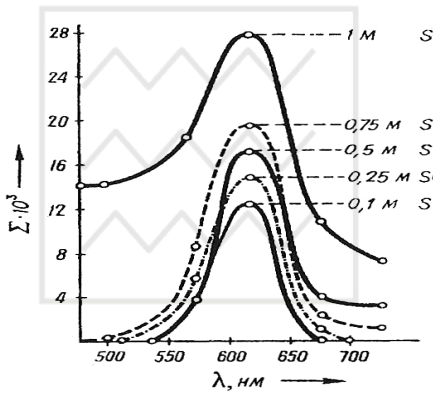


Рис. 4.1. Спектр поглинання водно-ацетонного розчину тіоціанатного комплексу кобальту

утворення (або руйнування) забарвленої сполуки і вимірювання інтенсивності забарвлення.

Основним у колориметричному визначенні є хімічна реакція. Від вибору хімічної реакції залежать час, витрачений на аналіз, чутливість і точність методу. Той чи інший спосіб вимірювання інтенсивності забарвлення, хоч і має велике значення, але він зумовлений загальними умовами роботи лабораторії.

Способи вимірювання інтенсивності забарвлення поділяють на візуальні і фотоелектричні.

Колориметричний метод застосовується для визначення вмісту малих кількостей різних речовин ($1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ г в об'ємі 50–100 мл). Такі кількості не можна визначити ваговим та об'ємним методами. Застосовується колориметричний аналіз і для визначення порівняно великого вмісту речовин.

Для повного переведеного визначуваного йона у забарвлену сполуку необхідно врахувати такі характеристики:

- величину хімічного споріднення між реагуючими йонами;
- сталість складу забарвлених сполук;
- спектр поглинання та інтенсивність забарвлення, віднесено до одного моля речовини.

Величину хімічного споріднення між взаємодіючими йонами характеризують константою нестійкості комплексу: чим вона менша, тим більша енергія споріднення між компонентами, тим більш стійкий комплекс.

Для колориметричного аналізу потрібно, щоб продукт реакції мав сталий склад, який би відповідав певній хімічній формулі. Причини зміни складу забарвлених сполук можуть бути різними:

ступінчастий характер утворення забарвлених сполук, нестійкість забарвлених сполук у часі. Тому у випадках зміни складу забарвлених сполук треба так проводити аналіз, щоб у стандартному і в досліджуваному розчинах утворювалися однакові комплекси.

Колір забарвлених розчинів залежить від нерівномірного поглинання світла різної довжини хвилі. Для характеристики кольору розчину користуються *спектрами поглинання або кривими поглинання*, які характеризують розподіл поглинальної здатності розчину залежно від довжини хвилі. Знаючи спектр поглинання, можна вибрати максимально чутливу довжину хвилі для вимірювання *оптичної густини розчину* (інтенсивності забарвлення). Найкращим для колориметричного визначення є вузький спектр поглинання, тому що в цьому випадку оптичну густину речовини можна вимірювати навіть за наявності інших забарвлених сполук. Так, наприклад, розчин тіоціанатного комплексу кобальту найбільше поглинає світло при довжині хвилі 600 нм (Рис. 4.1), тому при колориметричному визначенні Кобальту оптичну густину треба вимірювати при $\lambda = 600$ нм.

Велике значення у колориметричному аналізі має інтенсивність поглинання розчину, віднесена до одного моля речовини, так званий *молярний коефіцієнт поглинання*.

Молярним коефіцієнтом поглинання називають оптичну густину одномолярного розчину, товщина шару якого дорівнює 1 см.

Чутливість колориметричного методу пропорційна величині молярного коефіцієнта поглинання.

При проходженні крізь забарвлений розчин *монохроматичного пучка світла* (світло певної довжини хвилі), частина його поглинається, а частина проходить крізь розчин, при цьому інтенсивність світла зменшується.

Оптична густина розчину A , яка дорівнює десятковому логарифму відношення початкової інтенсивності пучка світла I_0 до інтенсивності пучка світла I , який пройшов крізь усю товщину l забарвленого розчину ($A = \lg I_0/I$), збільшується прямо пропорційно збільшенню вмісту речовини.

Закон Бугера – Ламберта – Бера встановлює залежність оптичної густини забарвленого розчину від концентрації речовини,

товщини шару і молярного коефіцієнта поглинання і має такий математичний вираз:

$$A = \lg I_0/I = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

Концентрацію C речовини виражають у молях на літр, товщину шару – в сантиметрах. При зміні концентрації або товщини шару забарвленого розчину прямо пропорційно змінюється оптична густина розчину, а не поглинання світла у відсотках, яке змінюється відповідно до логарифмічного виразу.

У процесі вимірювання інтенсивності забарвлення досягають оптичної рівності інтенсивності двох світлових потоків, які проходять крізь розчин визначуваної речовини, і крізь стандартний розчин – розчин порівняння, в якому вміст речовини відомий.

З математичного виразу закону Бугера – Ламберта – Бера видно, що змінними величинами є оптична густина розчину A , концентрація забарвленої сполуки C і товщина шару l .

Порівняти два світлові потоки можна неозброєним оком (візуальний спосіб) і за допомогою фотоелектричних приладів (фотоелектричний спосіб). В основі всіх візуальних способів лежить урівнювання двох світлових потоків різної інтенсивності, що можна досягти, змінюючи концентрацію речовини, товщину шару або інтенсивність світлового потоку.

Оптичної рівності двох світлових потоків можна досягти за допомогою спеціальних приладів – колориметрів, змінюючи товщину шару розчину. Такі прилади, як фотометри змінюють світлові потоки, послабляючи інтенсивніший з них.

4.1.2.1. Практичне використання визначень методом візуальної колориметрії

1. Визначення вмісту феруму у вигляді ферум (III) тіоціанату в чистих солях феруму (III)

Реактиви і прилади. Амонійнозалізний галун «х.ч.», H_2SO_4 ($\rho(H_2SO_{4\text{розч.}}) = 1,84 \text{ г/см}^3$), HNO_3 (1:1), водний розчин $KSCN$ або NH_4SCN з масовою часткою речовини і 10% промивалка з дистильованою водою, пробірки і штатив для візуальної колориметрії.

Приготування стандартного розчину феруму(III) з амонійно-залізного галуну. Використовують свіжоперекристалізований

амонійнозалізний галун, чистоту якого котролюють гравіметричним методом.

Амонійнозалізний галун $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ масою 8,6340 г розчиняють у невеликому об'ємі дистильованої води, до якого додають 5-7 cm^3 розчину H_2SO_4 ($\rho(\text{H}_2\text{SO}_4(\text{розв})) = 1,84 \text{ г/см}^3$). Якщо галун розчиняється повільно, то розчин нагрівають. Охолоджений розчин галуну в мірній колбі розводять дистильованою водою до 1,0 dm^3 . Приготовлений розчин містить 1 мг ферум(3+)-йонів в 1 cm^3 , тобто $T(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ мг/см}^3$. Із приготовленого розчину амонійно-залізного галуну відбирають аліквотною пінеткою 10,00 cm^3 , переносять у мірну колбу місткістю 1,0 dm^3 , доводять дистильованою водою до риски, щільно закривають пробкою і старанно перемішують, перевертаючи колбу; 1 cm^3 приготовленого стандартного розчину містить 0,01 мг феруму(III).

Отже, $T(\text{Fe}^{3+}) = 0,01 \text{ мг/см}^3$.

Робота 1. Визначити вміст феруму у вигляді ферум(III) тіоціанату в чистих солях феруму методом стандартних серій (методом шкали).

Хід роботи

Для роботи використовують свіжоприготовлений стандартний розчин Fe(III) з титром 0,01 мг/см³.

1. Побудова шкали.

Беруть серію (10-15) пробірок рівного діаметра і однакового кольору скла, в які відміряють піпеткою різні поступово наростаючі об'єми (маси) стандартного розчину солі феруму(III) (наприклад, 0,5 cm^3 ; 1,0 cm^3 ; 1,5 cm^3 ; 2,0 cm^3 ; 3,0 cm^3 ; 4,0 cm^3 і так далі) і додають дистильованої води до однакового об'єму. Потім у кожен пробірку вносять по 1 cm^3 розчину HNO_3 (1:1) і по 2,5 cm^3 KSCN або NH_4SCN ($w(\%) (\text{KSCN}) = w(\%) (\text{NH}_4\text{SCN}) = 10$). Розчини забарвлюються в червоний колір. Пробірки щільно закривають пробками, старанно перемішують і поміщають у штатив.

2. Переведення досліджуваного розчину солі феруму(III) у забарвлену сполуку.

Досліджуваний розчин солі феруму(III) поміщають у таку ж пробірку, які були використані при виготовленні шкали, додають 1 cm^3 розчину HNO_3 (1:1), 2,5 cm^3 розчину KSCN або NH_4SCN такої ж концентрації, як і при побудові шкали, і воду до загального

об'єму, рівного з об'ємом у пробірках шкали. Пробірку закривають і ретельно перемішують.

3. Визначення вмісту феруму в досліджуваному розчині.

Порівнюють інтенсивність забарвлення досліджуваного розчину із забарвленням у пробірках шкали. Так знаходять ту пробірку, забарвлення якої, а отже, і маса феруму(III) збігається із забарвленням досліджуваного розчину. (Інтенсивність забарвлення порівнюють при розсіяному світлі на фоні білого паперу). Якщо забарвлення досліджуваного розчину проміжне між забарвленням двох сусідніх пробірок стандартної серії, то вміст феруму в досліджуваному розчині дорівнює середньому значенню їх концентрацій.

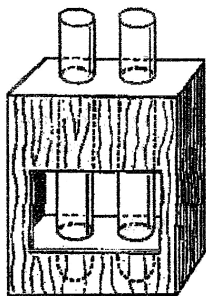


Рис. 4.3. Штатив з циліндрами для колориметрування

Робота 2. Визначити вміст феруму у вигляді ферум(III) тіоціанату в чистих солях феруму(III) методом розбавлення (або урівнювання).

Хід роботи

1. Переведення досліджуваного і стандартного розчинів феруму(III) у ферум(III) тіоціанат – одержання забарвлених сполук.

2. Урівнювання забарвлення досліджуваного і стандартного розчинів.

Для цього однакові пробірки із забарвленими досліджуваним і стандартним розчинами ферум(III) тіоціанату поміщають у спеціальний штатив із суцільними вирізами в нижній частині (Рис.4.3).

Верхній рівень рідини в обох пробірках повинен бути вище отвору, щоб при спостереженні з боку було видно лише деяку частину пробірки, але не видно верхній рівень рідини. У пробірку з інтенсивним забарвленням розчину додають воду або інший відповідний розчинник, перемішують і порівнюють забарвлення. Якщо забарвлення буде відрізнятися, то у пробірку з інтенсивнішим забарвленням розчину знову додають воду, перемішують і знову порівнюють забарвлення.

3. Вимірювання висоти шарів забарвлених розчинів у пробірках.

Коли забарвлення в обох пробірках буде однаковим, вимірюють

висоту шарів забарвлених розчинів у пробірках.

4. Обчислення маси феруму в досліджуваному розчині:

$$m_{\text{досл.}}(\text{Fe}^{3+}) = \frac{m_{\text{ст.}}(\text{Fe}^{3+}) \cdot h_{\text{досл.}}}{h_{\text{ст.}}}$$

(Метод розбавлення використовують для збільшення точності визначення методом стандартних серій. Для цього зі стандартних серій вибирають одну пробірку з розчином, який менше інтенсивно забарвленим, ніж досліджуваний розчин. Цю пробірку переносять у штатив для порівняння з досліджуваним розчином. Розбавляють завжди досліджуваний розчин, а стандартний зберігають для інших визначень).

Визначення маси феруму у вигляді ферум(III) тіоціанату у водопровідній воді методом колориметричного титрування (дублювання)

Хід роботи

1. Підготовка пробірок або циліндрів до роботи.

Дві однакові пронумеровані пробірки або циліндри (діаметром 2-2,5 см і висотою 25-30 см) вставляють у штатив (Рис.4.2) і перевіряють рівність їх діаметрів. Для цього в обидві пробірки або циліндри наливають по 50 см³ води і порівнюють висоту рідини. У підібрані порожні пробірки або циліндри вставляють скляні мішалки з відігнутими в бік верхніми кінцями і штатив з пробірками ставлять на листок білого паперу.

2. Підготовка розчинів до титрування.

У першу пробірку (або циліндр) наливають 50 см³ водопровідної води, яку досліджують, а в іншу – рівний об'єм дистильованої води. В обидві пробірки додають по 1 см³ розчину HNO₃ (1:1), 2,5 см³ розчину KSCN з масовою часткою речовини 10% і перемішують скляними мішалками.

3. Заповнення мікробюретки стандартним розчином солі феруму (III) ($T(\text{Fe}^{3+}) = 0,1 \text{ мг/см}^3$).

4. Проведення титрування.

У пробірку (або циліндр) з незабарвленим розчином додають із мікробюретки стандартний розчин солі феруму(III) і старанно перемішують вміст пробірки після кожної доданої краплі стандартного розчину солі феруму(III), поки інтенсивність забарвлення обох розчинів не стане однаковою при однакових об'ємах. Відмічають об'єм доданого стандартного розчину солі

феруму(III) – $V_{ст}(Fe^{3+})$.

5. Обчислення вмісту (г) феруму в 1 дм³ водопровідної води:
 $m(Fe^{3+}) = T(Fe^{3+}) \cdot V_{ст}(Fe^{3+}) \cdot 1000/V(H_2O)$

Прилади, якими вимірюють інтенсивність забарвлення за допомогою фотоелементів, називають фотоколориметрами. У хімічній лабораторії поширені фотоколориметри: ФЕК-56М, КФК-2, КФК-3.

4.1.3. Фотоколориметричні прилади

1. Будова, принцип дії, порядок вимірювання, оптична схема КФК-2

Призначення

Колориметр фотоелектричний концентраційний КФК-2 призначений для вимірювання в різних ділянках діапазону довжин хвиль 315-980 нм, виділених світлофільтрами, коефіцієнтів пропускання і оптичної густини рідких розчинів і твердих тіл, а також визначення концентрації речовин в розчинах методом побудови калібрувальних графіків.

Колориметр дозволяє також проводити вимірювання коефіцієнтів пропускання емульсій і колоїдних розчинів.

Колориметр застосовується на підприємствах водопостачання, в металургійній, хімічній, харчовій промисловості, у сільському господарстві, в медицині та інших галузях народного господарства.

Нормальними умовами роботи колориметра є: температура навколишнього середовища (20±5)° С, відносна вологість повітря 45-80%, напруга мережі живлення (220±4) В, 50 Гц.

Технічні дані

1. Спектральний діапазон роботи колориметра від 315 до 980 нм. Весь спектральний діапазон розбитий на спектральні інтервали, виділені за допомогою світлофільтрів.

2. Границі вимірювання на колориметрі коефіцієнтів пропускання від 100 до 5% (оптична густина від 0 до 1,3).

3. Основна абсолютна похибка колориметра при вимірюванні коефіцієнтів пропускання не більше ±1%.

4. Обсяг показників, який характеризує відносну похибку, не більше 0,3%.

5. Додаткова похибка колориметра від зміни напруги мережі на ± 22В від номінального значення 220В складає не більше 0,3

абсолютної похибки.

6. Додаткова похибка колориметра при визначенні температури навколишнього повітря від 20 до 35° С від 20 до 10° С – не більше 0,3 абсолютної похибки.

7. Джерело світла – лампа галогенна малогабаритна КГМ 6,3-15.

8. Робоча довжина кювет, мм – 50; 30; 20; 10; 5.

9. Фотоприймачі випромінювання: фотоелемент Ф-26 для роботи в спектральному діапазоні від 315 до 540 нм, фотодіод ФД-24К для роботи в спектральному діапазоні від 590 до 980 нм.

10. Реєструючий пристрій-мікроамперметр типу М907 зі шкалою 100 поділок або мікроампер метр типу М907-10 зі шкалою, градуйованою в коефіцієнтах пропускання T (τ) і оптичною густиною D .

Робота колориметра

Принцип вимірювання коефіцієнта пропускання полягає в тому, що на фотоприймач направляються по чергово світлові потоки повний $F_{0\lambda}$ і той, що пройшов через визначаюче середовище F_{λ} . І визначається відношення цих потоків. Відношення потоків - це коефіцієнт пропускання τ досліджуваного розчину:

$$\tau = (F_{0\lambda} / F_{\lambda}) \cdot 100\%$$

На колориметрі це відношення визначається слідуєчим чином. Спочатку в світловий потік поміщають кювету з розчинником чи контрольним розчином. Зміною чутливості колориметра добиваються, щоб відлік за шкалою коефіцієнтів пропускання колориметра n_1 був рівний 100 поділок. Таким чином, повний світловий потік $F_{0\lambda}$ умовно приймається рівним 100%. Потім, в світловий потік поміщають кювету з досліджуваним розчином. Отриманий відлік n_2 за шкалою коефіцієнтів пропускання колориметра буде складати F_{λ} . Отже, коефіцієнт пропускання визначаючого розчину у відсотках буде дорівнювати n_2 , тобто:

$$\tau\% = n_2$$

Оптична густина D визначається за формулою:

$$D = -\lg F_{\lambda} / F_{0\lambda} = -\lg \tau / 100 = 2 - \lg \tau$$

Оптична схема колориметра

Нитка лампи 1 конденсором 2 позначається в площині діафрагми (3) \varnothing 2 мм. Це зображення об'єктивом 4,5 переноситься в площину, що знаходиться від об'єктиву на відстані 300 мм зі збільшенням 10^{\times} . Кювета 10 із досліджуваним розчином вводиться в світловий потік

між захисними скельцями 9, 11. Для виділення вузьких ділянок спектру повного спектру випромінювання лампи в колориметрі вмонтовані кольорові світлофільтри 8.

Теплозахисний світлофільтр 6 введений в світловий потік при роботі у видимій області спектру (400-490 нм). Для послаблення світлового потоку при роботі в спектральному діапазоні 400-540 нм встановлені нейтральні світлофільтри 7.

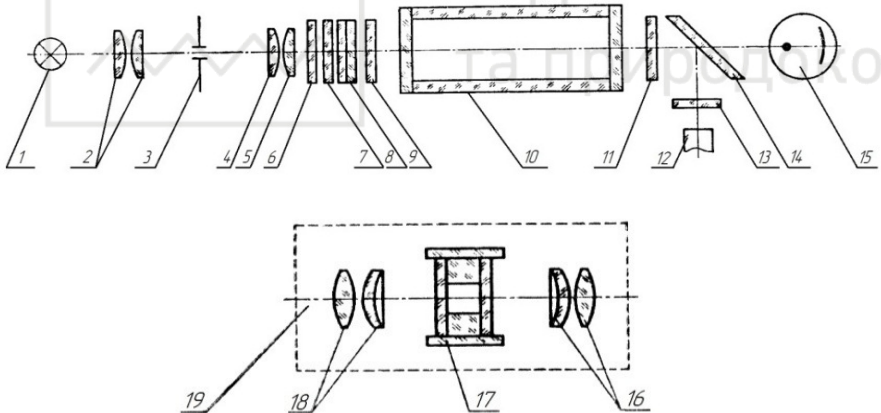


Рис. 4.4. Оптична схема колориметра фотоелектричного концентраційного (КФК-2):

- 1 – джерело світла, 2 – конденсор, 3 – діафрагма; 4, 5 – об’єктив;
 6 – теплозахисний світлофільтр; 7 – нейтральний світлофільтр; 8 – кольорові світлофільтри; 9, 11 – захисне скло; 10, 17 – кювета; 12 – фотодіод;
 13 – світлофільтр СЗС; 14 – пластина; 15 – фотоелемент; 16, 18 – лінзи;
 19 – приставка для мікроаналізу

Фотоприймачі працюють в різних областях спектру:

- фотоелемент Ф-26, 17 в області спектру 315-540 нм;
- фотодіод ФД-24К, 12 в області спектру 590-980 нм;

Пластина 15 розділяє світловий потік на два: приблизно 10% світлового потоку надходить на фотодіод ФД-24К і приблизно 90% - на фотоелемент Ф-26.

Будова і робота основних вузлів приладу

В оптичний блок входять: освітлювач; оправка з оптикою; світлофільтри; кюветне відділення; кюветотримач; фотометричний пристрій з підсилювачем постійного струму і елементами регулювання; реєструючий пристрій.

Освітлювач. Конструкція механізму освітлювача забезпечує

переміщення лампи в трьох взаємно перпендикулярних напрямках для її правильного встановлення.

Оправа з оптикою. В оправу вмонтовані конденсор, діафрагма і об'єктив.

Світлофільтри. Кольорові світлофільтри вмонтовані в диск. Робоче положення кожного світлофільтра фіксується.

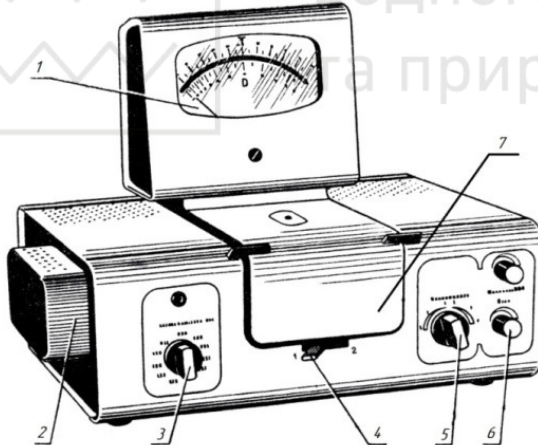


Рис. 4.5. Будова колориметра фотоелектричного концентраційного(КФК-2):

1 – реєструючий прилад – мікроамперметр; 2 – освітлювач; 3 – ручка введення світлофільтрів; 4 – ручка переміщення кювет; 5 – ручка «чутливість»; 6 – ручка «встановлення 100 точно»; 7 – кришка кюветного відділення

Кюветотримач. В кюветотримач встановлюються кювети з розчинником чи контрольним та аналітичним розчином, а сам кюветотримач встановлюється у кюветне відділення. Кюветотримач встановлюють в кюветне відділення так, щоб дві маленькі пружини знаходились на передній стороні. Зміна кювет у світловому пучку проводиться за допомогою повороту ручки до краю. При відкритій кришці кюветного відділення шторка закриває вікно перед фотоприймачами.

Фотометричний пристрій. До нього входять фотоелемент Ф-26, фотодіод ФД-24К, світлорозділяюча пластинка, підсилювач.

Реєструючий пристрій. В якості реєструючого пристрою приладу застосовується мікроамперметр типу М907, оцифрований в

мікроамперах і зі шкалою 0-100 поділок, яка відповідає шкалі коефіцієнтів пропускання T, або M907-10 зі шкалою, оцифрованою в коефіцієнтах пропускання T і оптичною густиною D. На задній стінці кришки мікроамперметра містяться отвори для підключення цифрового вольтметра із вимірюванням не більше 0,1В.

Підготовка приладу до роботи

Колориметр потрібно вмикнути в мережу за 15хв до початку визначень. Під час прогрівання кюветне відділення має бути відкрите (при цьому шторка перед фотоприймачами перекриває світловий пучок). Вводиться необхідний для даної роботи світлофільтр. Встановлюється мінімальна чутливість колориметра. Для цього ручку ЧУТЛИВІСТЬ встановлюють в положення «1», ручку УСТАНОВКА 100 ГРУБО в крайнє ліве положення.

Перед вимірюванням і при перемиканні фотоприймачів перевіряють встановлення стрілки колориметра на «0» за шкалою коефіцієнтів пропускання T при відкритому кюветному відділенні. При зміщенні стрілки від нульового положення її підводять до нуля за допомогою потенціомера НУЛЬ.

Визначення коефіцієнта пропускання

В світловий потік поміщають кювету з розчинником чи контрольним розчином, по відношенню до якого проводиться вимірювання.

Закривають кришку кюветного відділення.

Ручками ЧУТЛИВІСТЬ і УСТАНОВКА 100 ГРУБО і ТОЧНО встановлюють відлік 100 за шкалою колориметра. Ручка ЧУТЛИВІСТЬ може знаходитись в одному із трьох положень: «1»; «2»; чи «3».

Потім поворотом ручки кювету з розчинником чи контрольним розчином заміняють кюветою з досліджуванним розчином.

Знімають відлік за шкалою колориметра, який відповідає коефіцієнту пропускання досліджуваного розчину у відсотках. Для реєструючого приладу M907-10 відлік знімають за шкалою коефіцієнтів пропускання T у відсотках за шкалою Dв одиницях оптичної густини.

Визначення проводять 3-5 разів і кінцеве значення визначень визначають як середнє арифметичне всіх визначень.

Визначення концентрації в досліджуваному розчині

При визначенні концентрації речовини в досліджуваному

розчині слід дотримуватись слідуєчої послідовності у роботі:

- вибір світлофільтра;
- вибір кювети;
- побудова калібрувального графіка для даної речовини;
- визначення оптичної густини досліджуваного розчину і визначення концентрації речовини в розчині.

Вибір світлофільтра

Наявність в колориметрі вузла світлофільтрів і набору кювет дозволяє підібрати таке їх співвідношення, при якому похибка у визначенні концентрації буде найменша. Вибір світлофільтра проводять таким чином. Наливають розчин у кювету і визначають оптичну густину для всіх світлофільтрів.

По отриманим даним будують криву, відкладаючи по горизонтальній осі довжини хвиль, що відповідають максимуму коефіцієнта пропускання світлофільтрів, а по вертикальній осі - відповідні значення оптичної густини розчину. Відмітьте ту ділянку, для якої виконуються слідуєчі умови:

- оптична густина має максимальну величину;
- хід кривої приблизно паралельний горизонтальній осі, тобто оптична густина мало залежить від довжин хвиль.

Якщо ці умови виконуються для кількох світлофільтрів, то вибирають той із них, для якого чутливість колориметра вище.

Вибір кювети

Як зазначалось раніше, абсолютна похибка визначення коефіцієнта пропускання не перевищує 1%. Відносна похибка визначення концентрації розчину буде різною при роботі на різних ділянках шкали колориметра і досягає мінімуму при значенні оптичної густини 0,4. Тому при роботі на колориметрі рекомендується шляхом відповідного вибору кювет працювати поблизу вказаного значення оптичної густини.

Попередній вибір кювет проводиться візуально, відповідно до інтенсивності забарвлення розчину. Якщо розчин інтенсивно забарвлений, слід користуватися кюветами з малою робочою довжиною. У випадку слабо забарвлених розчинів рекомендується працювати з кюветами з великою робочою довжиною.

В попередньо підібрану кювету наливають розчин і вимірюють його оптичну густину, вводячи в потік променів відповідний для даного розчину світлофільтр.

При вимірюванні ряду розчинів кювету заповнюють розчином середньої концентрації. Якщо отримане значення оптичної густини складає приблизно 0,3-0,5, виберіть дану кювету для роботи з цим розчином. У випадку, коли умови не виконуються, слід випробувати іншу кювету. Якщо величина виміряної оптичної густини більше 0,5-0,6, беруть кювету меншої робочої довжини, якщо величина оптичної густини менше 0,3-0,2, слід вибрати кювету з більшою робочою довжиною.

Побудова калібрувального графіка

Побудову калібрувального графіка проводять наступним чином. Готують ряд розчинів даної речовини із відомими концентраціями, охоплюючи область всіх можливих змін концентрації цієї речовини в досліджуваному розчині.

Визначте оптичні густини всіх розчинів і побудуйте калібрувальний графік, відкладаючи на горизонтальній осі відомі концентрації, а по вертикальній – відповідні їм оптичні густини.

Визначення концентрації речовини в розчині. За калібрувальним графіком концентрація речовини визначається так. Наливають розчин в ту ж кювету, для якої побудований калібрувальний графік, і вімкнувши той же світлофільтр, визначають оптичну густину розчину. Потім за калібрувальним графіком знаходимо значення концентрації, яке відповідає знайденій оптичній густині.

Примітка. 1. Часто в роботі зручніше користуватися калібрувальними таблицями, які складені за даними калібрувального графіка. 2. Калібрувальний графік потрібно час від часу перевіряти на точність.

2. Будова, принцип дії, порядок вимірювання, оптична схема КФК-3

Призначення

Фотометр фотоелектричний КФК-3 (надалі – фотометр) призначений для виміру коефіцієнтів пропускання й оптичної густини прозорих розчинів, а також для виміру швидкості зміни оптичної густини речовини й визначення концентрації речовини в розчинах після попереднього градування фотометра споживачем.

Фотометр призначений для застосування в сільському господарстві, медицині, на підприємствах водопостачання, у металургійній, хімічній, харчовій промисловості й інших областях

народного господарства. Умовами роботи фотометра є:

- температура навколишнього середовища. . . . від 10 до 35° С;
- відносна вологість повітря, %. 65±15;
- напруга живильної мережі. (220±22) В, 50 Гц.

Технічні дані

1. Спектральний діапазон роботи фотометра від 315 до 990 нм. У якості елемента, який диспергується у фотометрі, застосовані дифракційні ґрати.

2. Спектральний інтервал, виділений монохроматором фотометра, не більше 7 нм.

3. Межі виміру:

- коефіцієнта пропускання, %. 0,1 - 100;
- оптичної густини. 0 - 3.

4. Мікропроцесорна система забезпечує виконання семи завдань:

НУЛЬ – вимір й облік сигналу при неосвітлювальному фотоприймачі;

Г – градування фотометра;

Е – вимір оптичної густини;

П – вимір коефіцієнта пропускання;

С – вимір концентрації;

А – вимір швидкості зміни оптичної густини;

F – уведення коефіцієнта факторизації.

Робота фотометра

1. *Принцип дії.* Принцип дії фотометра заснований на порівнянні світлового потоку Φ_0 , що пройшов через розчинник або контрольний розчин, відносно якого проходить вимір, і світлового потоку Φ , що пройшов через досліджуване середовище.

Світлові потоки Φ_0 і Φ фотоприймачем перетворюються в електричні сигнали U_0 , U й U_T (U_T – сигнал при неосвітленому приймачі), які обробляються мікро-ЄВМ фотометра й представляються на цифровому табло у вигляді коефіцієнта пропускання, оптичної густини, швидкості зміни оптичної густини, концентрації.

Коефіцієнт пропускання (τ) досліджуваного розчину визначається як відношення потоків або сигналів:

$$\tau = \frac{\Phi}{\Phi_0} \cdot 100\% = \frac{U - U_m}{U_0 - U_m} \cdot 100\% \quad (1)$$

Оптична густина (D):

$$D = \lg \frac{1}{\tau} = \lg \frac{U_0 - U_m}{U - U_m} \quad (2)$$

Швидкість зміни оптичної густини (A):

$$A = \frac{D_2 - D_1}{t} \quad (3)$$

де $D_2 - D_1$ – різниця значень оптичних густин за часовий інтервал t у хвиликах. Час t може приймати значення 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 й 9 хвилин.

Концентрація:

$$C = D \cdot F \quad (4),$$

де F – коефіцієнт факторизації, визначається споживачем і вводитьься із цифрової клавіатури в межах від 0,001 до 9999.

2. *Схема оптична принципова.* Нитка лампи 1 (Рис. 4.6) зображується конденсором 2 у площині діафрагми D_1 (0,8·4,0), заповнюючи світлом щілину діафрагми. Далі, діафрагма D_1 зображується ввігнутими дифракційними ґратами 4 й увігнутих дзеркалом 5 у площині такої ж щілинної діафрагми D_2 (0,8·4,0). Дифракційні ґрати й дзеркало 5 створюють у площині діафрагми D_2 розтягнуту картину спектра.

Повертаючи дифракційні ґрати навколо осі паралельної штрихам ґратів, виділяють щілиною діафрагми D_2 випромінювання будь-якої довжини хвилі від 315 до 990 нм. Об'єктив 7, 8 створює в кюветному відділенні слабо збіжний пучок світла й формує збільшене зображення щілини D_2 перед лінзою 10. Лінза 10 зводить пучок світла на приймачі 11 у вигляді рівномірно освітленого світлового кола. Для зменшення впливу розсіяного світла в ультрафіолетовій області спектра, за діафрагмою D_1 встановлений світлофільтр 3, що працює в схемі при вимірах у спектральній області 315-400 нм, а потім автоматично виводиться.

У кюветне відділення (між об'єктивом 7, 8 і лінзою 10) установлюються прямокутні кювети 9.

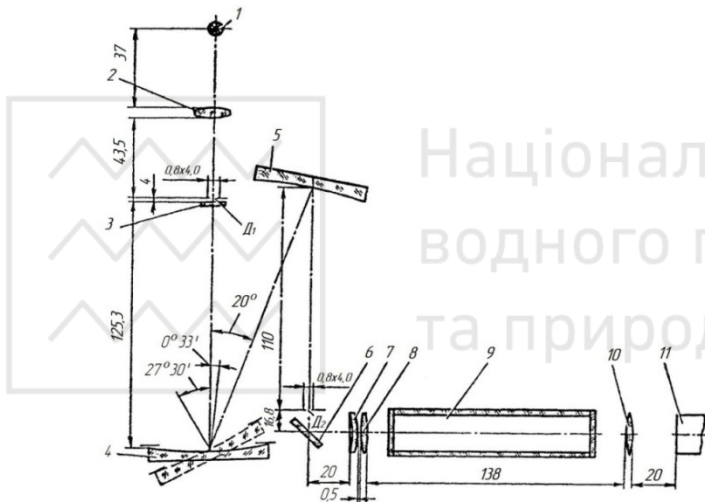


Рис. 4.6. Оптична схема фотометра фотоелектричного КФК-3:

- 1 – нитка лампи; 2 – конденсор; 3 – світлофільтр; 4 – дифракційна решітка;
 5 – ввігнуте дзеркало; 6 – дзеркало; 7, 8 – об'єктив; 9 – кювета; 10 – лінза;
 11 – фотоприймач, D_1 – діафрагми (вхідна і вихідна щілини)

Робота складових частин фотометра

Фотометр виконаний у вигляді одного блоку. На металевій коробці закріплені вузли фотометра, які закриваються кожухом. Кюветне відділення закривається кришкою.

У фотометр входять фотометричний блок, блок живлення, мікропроцесорна система.

На бічній стінці фотометра розташована вісь резистора (УСТ. 0) і тумблер (МЕРЕЖА).

На задній стінці коробки фотометра розташована розетка для підключення до фотометра термодрукуючого пристрою типу УТП-2.

1. *Блок фотометричний.* У фотометричний блок входять: освітлювач, монохроматор, кюветне відділення, кюветотримач, фотометричний пристрій. Конструкція механізму освітлювача забезпечує переміщення лампи в трьох взаємно перпендикулярних напрямках.

Монохроматор служить для одержання випромінювання заданого спектрального складу й складається з корпусу, вузла вхідної щілини, сферичного дзеркала, дифракційних ґрат, вузла

вихідної щілини й синусного механізму.

Ручка служить для повороту дифракційних ґрат через синусний механізм й встановлення необхідної довжини хвилі в нанометрах.

Кюветне відділення являє собою корпус, що за допомогою гвинтів кріпиться до корпусу монохроматора. У правій частині цього корпусу розташований карман з кришкою, у якому розміщений фотометричний пристрій. У фотометричний пристрій входять фотодіод і підсилювач постійного струму.

Для контролю вихідної напруги УПТ на друкованій платі, що знаходиться на бічній стінці фотометра, є 2 ґнізда, закритих кожухом. На цій же платі перебуває резистор.

У кюветотримач встановлюють кювети з розчинником (контрольним розчином) та досліджуваним розчином і поміщають їх у кюветне відділення.

Кюветотримач встановлюють у кюветне відділення на столик так, щоб дві маленькі пружини знаходились з передньої сторони.

Уведення у світловий пучок однієї або іншої кювети здійснюється поворотом ручки до відказу вліво або вправо.

При встановленні ручки до відказу вліво у світловий пучок уводиться кювета з розчинником, при встановленні ручки до відказу вправо у світловий пучок уводиться кювета з досліджуваним розчином.

При відкритій кришці кюветного відділення шторка перекриває світловий пучок.

2. *Блок живлення.* У блоці живлення розташовані друковані плати стабілізаторів напруг, силовий трансформатор.

На бічній стінці блоку живлення є вимикач сіткової напруги (тумблер).

На задній стінці блоку живлення є електрошнур з вишкою для включення в мережу, запобіжник, розетка для підключення блоку проточної кювети, а також затискач захисного заземлення. Вилка повинна приєднуватися до розетки, з'єднаної із заземлювальною шиною.

3. *Мікропроцесорна система.* Мікропроцесорна система складається із двох друкованих плат, з'єднаних між собою роз'ємом. До фотометра система приєднується через роз'єм. Клавіатура й цифрові табло системи виходять на передню панель фотометра.

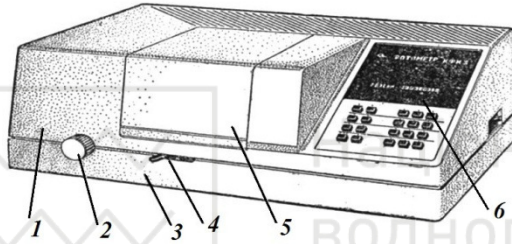


Рис. 4.7. Загальний вигляд фотометра фотоелектричного КФК-3:

- 1 – кожух; 2 – ручка встановлення довжини хвилі; 3 – металева основа;
4 – ручка перемикання кюветного тримача; 5 – кришка кюветного відділення;
6 – мікропроцесорна система; мікропроцесорна система

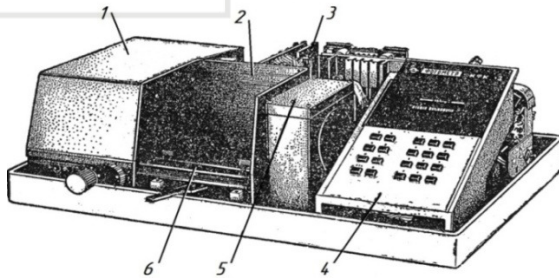


Рис. 4.8. Вигляд фотометра фотоелектричного КФК-3 без кожуха:

- 1 – монохроматор; 2 – фотометричний блок; 3 – блок живлення;
4 – мікропроцесорна система; 5 – фотометрична частина; 6 – кюветне відділення

4. Кювети. До фотометра додається набір прямокутних кювет №4. У набір входять по три кювети кожного розміру. Кювети встановлюють у кюветотримач. Робоча довжина й об'єм кювет з наборів № 1, 2 й 5 наведені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1

Набір №1	Робоча довжина кювети, мм	20	10	5	3	1
	Об'єм, мл	9	5	2,3	1,2	0,4
Набір №2	Робоча довжина кювети, мм	50	30	20	10	5
	Об'єм, мл	20	14	9	5	2,3
Набір №5	Робоча довжина кювети, мм	100	50	—	—	—
	Об'єм, мл	45	20	—	—	—

Загальні вказівки щодо експлуатації

Якщо фотометр внесений у приміщення з морозу, то розпаковувати необхідно після 24 годин перебування в приміщенні.

Перевірити комплектацію фотометра на відповідність паспорту, а потім ознайомитися з його роботою, будовою й призначенням всіх органів керування.

Поблизу фотометра не повинні перебувати потужні джерела електричних, магнітних полів, потужні джерела світла й нагрівальні пристрої. Не допускається попадання прямих сонячних променів на фотометр.

Температура навколишнього повітря повинна бути за можливості близькою до 20° С, допустимий діапазон температур навколишнього повітря при роботі з фотометром від 10 до 35° С, при вологості повітря 50-80%.

Встановлення довжин хвиль необхідно виконувати підведенням зі сторони коротких хвиль до довших. Якщо при встановленні значення довжини хвилі перейшло необхідне, потрібно знову повернутися на 20-30 нм до більш коротких хвиль і повторно підвести до необхідного значення довжини хвилі.

Чутливість фотометра в ультрафіолетовій області спектра – найменша, тому для одержання надійних результатів виміру в області спектра 315-350 нм рекомендується оптичну густину розчину або зразка вибирати не більше 1.

Робочі поверхні кювет повинні перед кожним виміром ретельно протиратися спиртоєфірною сумішшю.

При встановленні кювет у кюветотримачі не можна торкатися пальцями робочих ділянок поверхонь (нижче рівня рідини в кюветі).

Наявність забруднень або краплі розчину на робочих поверхнях кювети призводить до одержання невірних результатів вимірів.

Рідина наливається в кювети до мітки на бічній стінці кювети. Рідина в обмеженому об'ємі кювети в деяких випадках утворює меніск. По капілярах, особливо по кутах кювети, рідина піднімається на висоту до 6 мм.

Якщо рівень рідини перевищує мітку на бічній стінці кювети, то спостерігається витікання рідини по кутах, що створює враження протікання кювети.

Не нахилити кювету з рідиною при встановленні в

кюветотримач.

Закрити кювети кришками.

При забрудненні захисного скла МПС, що заважає зняттю результатів вимірів, необхідно протерти захисне скло сухою ганчіркою при відключеному фотометрі. Не допускається робити протирання ганчіркою, змоченою розчинниками.

Короткочасне пропадання індикації після протирання захисного скла МПС не є дефектом.

Підготовка до роботи

Приєднати фотометр до мережі 220 В, 50/60 Гц і включити тумблер МЕРЕЖА.

Натиснути клавішу ПУСК – на цифровому табло з'являється символ «Г», відповідне йому значення й значення довжини хвилі.

Після тривалого зберігання або транспортування фотометра необхідно провести перевірку технічного стану фотометра. При поточній підготовці фотометра до роботи перевірку робити не потрібно, досить витримати фотометр у включеному стані 30хв при відкритій кришці й зробити вимір й облік нульового відліку (зсув нуля підсилювача). Вимір й облік нульового відліку n_0 зробити натисканням клавіші НУЛЬ. При вимірюванні нульового відліку кришка кюветного відділення повинна бути відкрита. На цифровому табло праворуч від індикаторної коми висвітлюється значення n_0 , ліворуч символ «0». Значення n_0 повинне бути не менш 0,005 і не більше 0,200.

Якщо відлік n_0 не встановлюється в зазначені межі, варто домогтися потрібного значення за допомогою резистора УСТ. 0. Установку нуля робити при натисканні клавіші НУЛЬ.

Вимірювання коефіцієнта пропускання або оптичної густини

1. Встановити у кюветне відділення кювети з розчинником або контрольним розчином, стосовно якого проводиться вимір, і досліджуваним розчином. Кювету з розчинником або контрольним розчином встановити в дальнє гніздо кюветотримача, а кювету з досліджуваним розчином – у ближнє гніздо кюветотримача.

У світловий пучок установити кювету з розчинником (ручка – уліво до упору). Якщо вимір проводиться щодо повітря, наприклад, для зразка зі скла або іншого прозорого матеріалу, то в цьому випадку дальнє гніздо кюветотримача повинне бути вільним.

2. Установити ручкою довжину хвилі, на якій проводяться

виміри розчину. Довжина хвилі висвітиться на верхньому цифровому табло.

3. При закритій кришці кюветного відділення натиснути клавішу «Г». На нижньому цифровому табло ліворуч від індикаторної коми висвітиться символ «Г». Натиснути клавішу «П» або «Е». Ліворуч від індикаторної коми висвітиться відповідно символ «П» або «Е», а праворуч від індикаторної коми – відповідно значення « $100,0 \pm 0,2$ » або « $0,000 \pm 0,002$ », яке означає, що початковий відлік пропускання (100,0%) або оптичної густини (0,000) встановився на фотометрі правильно. Якщо відліки « $100,0 \pm 0,2$ » або « $0,000 \pm 0,002$ » встановилися з значним відхиленням, натиснути на клавіші «Г», «П» або «Е» повторно, дотримуючись невеликої паузи (3-5с). Відкрити кришку кюветного відділення й натиснути клавішу НУЛЬ, закрити кришку, натиснути клавішу П або Е.

4. Ручку встановити вправо до відказу, при цьому у світловий потік вводиться кювета з досліджуванним розчином. Відлік на світловому табло праворуч від індикаторної коми відповідає коефіцієнту пропускання або оптичній густині досліджуваного розчину. Повторити операції по пп. 1-4 три рази, обчислити середнє арифметичне значення вимірюваної величини.

5. Для побудови спектральної кривої коефіцієнта пропускання або оптичної густини зразка виміру провести за методикою пп. 1-4.

6. Побудувати спектральну криву світлопропускання або оптичної густини досліджуваного розчину, відкладаючи по горизонтальній осі довжини хвиль у нанометрах, а по вертикальній – світлопропускання або оптичну густину.

4.1.4. Практичне використання визначень методом фотокolorиметрії

1. Визначення азоту амонійного у воді. Побудова калібрувального графіка

Матеріально-технічне забезпечення: хімічні реактиви – стандартний розчин « NH_3 » який містить в 1 мл 0,1 мг « NH_4^+ » (основний розчин азоту амонійного: 0,2965г перекриталізованого і висушеного за температури 100°C . NH_4Cl поміщають в мірну колбу на 1 л, розчиняють в малій кількості воді, доводять до мітки, з основного стандартного розчину готують робочий розчин в 1 мл якого міститься 0,1 мг NH_4^+); сегнетова сіль, реактив Неслера,

NaOH – 25%, дистильована вода, *прилад* – КФК-2, *посуд* – кювети на 30 мм, колби мірні на 50 мл, стакани хімічні на 150 – 200 мл, піпетка градуйована, бюретка на 25 мл.



Для зв'язування заважаючих визначенню іонів Ca^{+2} , Mg^{2+} застосовують сегнетову сіль. Для осадження завислих частинок як йони Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+3} додаємо NaOH.

Приготування серії стандартних розчинів

Із бюретки наливаємо в мірні колби на 50 мл 0,5;1;2;3...10 мл стандартного розчину. Додаємо 20-30 мл води, 1 мл сегнетової солі, 1 мл реактиву Неслера, доводимо до мітки водою, перемішуємо і даємо відстоятись 10хв. Проводимо вимірювання на фотоколориметрі КФК-2 з синім світлофільтром у кюветі на 30 мм. За отриманими даними будуємо калібрувальний графік, відкладаючи на осі абсцис концентрацію NH_4^+ (мг/л) а на осі ординат – оптичну густину.

Проведення аналізу

В мірну колбу на 50 мл додаємо 1 мл проби, 1 мл сегнетової солі, 1 мл реактиву Неслера. Доводимо водою до мітки, перемішуємо, даємо відстоятись 10хв. Проводимо вимірювання оптичної густини на КФК-2 з синім світлофільтром в кюветі на 30 мм.

Розрахунок

Вміст азоту амонійного визначають за формулою:

$$x = \frac{C \cdot 50}{V}, \text{ мг/л}$$

де C – концентрація азоту амонійного знайдена за графіком, мг/л;

V – об'єм проби взятої для аналізу;

50 – об'єм, до якого розбавлена проба.

2. Визначення вмісту Феруму у воді. Побудова калібрувального графіка

Визначення вмісту феруму у воді фотоколориметричним методом полягає на взаємодії Fe^{+3} з тіоціанатом амонію (калію) з утворенням сполуки Ферум (III) тіоціанату забарвленої в червоний колір. Розчин фотоколориметрують з синім світлофільтром ($\lambda=440$ нм) та кюветах з робочою довжиною 30 мм.



*Матеріально-технічне забезпечення уроку: хімічні реактиви – хлоридна кислоти 1:1, амоній тіоціонат – 10% розчин, амоній-персульфат, (основний стандартний розчин залізо-амонійних галунів ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) з вмістом 0,1 мг Fe^{3+} в 1 мл розчину. Для приготування такого розчину наважку залізо-амонійних галунів в кількості 0,864 г.(х.ч.) переносять в мірну колбу на 1000 мл, підкислюють додаванням 5 мл HCl (конц), і доводять об'єм колби дистильованою водою до мітки. Робочий розчин залізо-амонійних галунів готують, розчинивши 100 мл основного стандартного розчину в мірній колбі на 1 л, 1 мл цього розчину містить 0,01 мг Fe^{+3} . *прилад* – КФК-2, *посуд* – кювети, колби мірні, стакани хімічні на 150-200 мл, піпетка градуйована на 10 мл, бюретка – на 25 мл.*

Хід аналізу

Пробу аналізуючої води у кількості 50 мл переносять в мірну колбу на 100 мл, додають 1 мл HCl 1:1 та декілька крупинок солі амоній персульфату (для окиснення Fe^{+2} до Fe^{+3}), перемішують. Дають відстоятися 5хв, після чого додають 10 мл амоній тіоціонату, доводять до мітки дистильованою водою. Через 10хв фотоколориметрують з синім світлофільтром, робоча довжина кювети 30 мм.

Побудова калібрувального графіка

Готують серію стандартних розчинів. Наливають в мірні колби на 100 мл з бюретки по черзі по 1; 2; 3; 4;... 10 мл. стандартного розчину, після чого добавляють 1 мл HCl 1:1, додають декілька крупинок солі амоній персульфату, перемішують. Дають відстоятися 5хв, після чого додають 10 мл амоній тіоціонату і доводять до мітки дистильованою водою, дають відстоятися 10 хв. Фотоколориметрують з синім світлофільтром; робоча довжина кювети 30 мм. На базі отриманих даних будують калібрувальних графік, відкладаючи на осі абсцис концентрацію Fe^{+3} (мг/л), а на осі ординат – оптичну густина.

Розрахунок

Концентрацію Fe^{+3} мг/л (X) вираховують за формулою:

$$X = C \cdot 100/V,$$

де C – концентрація феруму в пробі, знайдена за графіком, мг/л;

V – об'єм проби, взятої для аналізу, мл;

100 – об'єм, до якого розбавлена проба, мл.

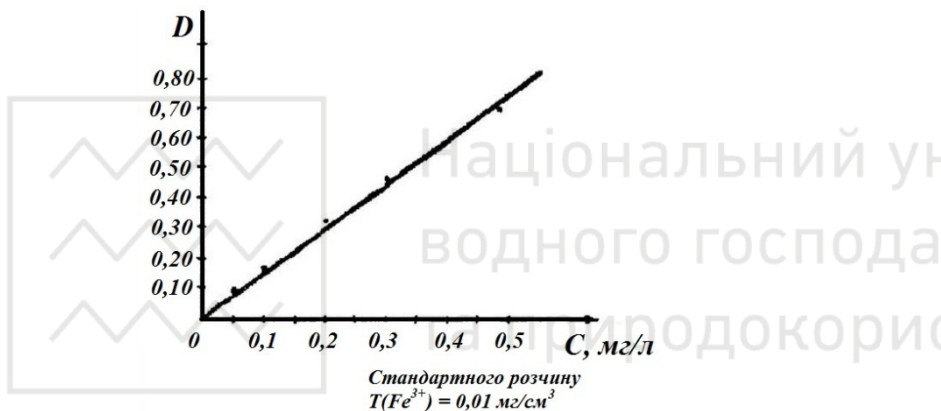


Рис.4.9. Градувальний графік для визначення феруму (III) у вигляді ферум (III) тіоціанату

3. Визначення вмісту нітратів у воді. Побудова калібрувального графіка

Матеріально-технічне забезпечення уроку: хімічні реактиви – стандартний розчин NaNO_3 , який містить в 1 мл 0,1 мг « NO_3^- » (наважку висушеного за температури 110°C хімічно чистого NaNO_3 в кількості 0,1631 г, розчиняємо в 1 л дистильованої води); H_2SO_4 конц., саліцилова кислота – 10% (спиртовий розчин), NaOH – 30%, дистильована вода, *прилад* – КФК-3, *посуд* – кювети на 30 мм, колби мірні на 100 мл, чашки для випарювання, піпетка градуйована, бюретка на 25 мл.

Нітрати при взаємодії з саліциловою кислотою в кислому середовищі переходять в нітропохідні фенолу. Утворений тринітрофенол у лужному середовищі переходять в тринітрофенолят натрію, забарвлений в жовтий колір. Інтенсивність забарвлення пропорційна вмісту нітратів у воді.

- $\text{H} - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_4\text{HSO}_3\text{OH};$
(фенол сульфокислота)
- $\text{C}_6\text{H}_4\text{HSO}_3\text{OH} + 3\text{HNO}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O};$
(тринітрофенол)
- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}.$
(тринітрофенолят натрію)

Побудова калібрувальної кривої

У фарфорові чашки наливаємо від 0,5 до 5 мл стандартного розчину NO_3^- , додаємо 10 мл дистильованої води, випарюємо досуха на водяній бані. Вводимо ті ж компоненти, що й при проведенні аналізу: саліцилову кислоту 3 краплі та H_2SO_4 (конц.) 0,5 мл. Сухий залишок старанно розтираємо скляною паличкою по всій поверхні випарної чашки. Через 5 хвилин Додаємо в чашку 10 мл дистильованої води і 3 мл р-ну NaOH, переливаємо в колбу на 100 мл, доводимо до мітки дистильованої води і перемішуємо. Вимірюємо оптичну густину з синім світлофільтром, в кюветі на 30 мл. Будуємо калібрувальний графік, відкладаючи на осі абсцис концентрацію NO_3^- (мг/100мл), а на осі ординат – оптичну густину.

Хід визначення

Відбираємо піпеткою 10 мл води, виливаємо в фарфорову чашку і випарюємо на водяній бані. Після охолодження до кімнатної температури до сухого залишку додаємо 3 краплі 10% розчину саліцилової кислоти і 0,5мл H_2SO_4 з питомою густиною 1,84 г/мл конц. H_2SO_4). Сухий залишок старанно розтираємо скляною паличкою по всій поверхні випарної чашки. Через 5 хвилин додаємо в чашку 10 мл дистильованої води і 3 мл розчину NaOH вміст чашки і проводимо перемішування і переливаємо в мірну колбу на 100 мл доводимо до мітки дистильованої води і ретельно перемішуємо одержаний розчин, який забарвлений в жовтий колір. Наливаємо в кювету на 30 мл і проводимо вимірювання оптичної густини з синім світлофільтром.

Розрахунок

$$X_{\text{NO}_3^-} = \frac{C \cdot 1000}{V}, \text{ мг/л}$$

де C – концентрації NO_3^- , знайдена за калібрувальним графіком;
 V – об'єм води, взятий для аналізу.

4.1.5. Нефелометричний і турбідиметричний метод аналізу

Якщо світловий потік проходить через дисперсну систему, наприклад, через завислі мілкі частини твердої речовини в рідині, тоді частина світла розсіюється твердими частинами і світловий потік послаблюється. На цьому явищі засновані нефелометричні і турбідиметричні методи аналізу.

В нефелометричному аналізі вимірюють інтенсивність потоку розсіяного світла (I_p), вимірювання проводять під кутом 90° С по відношенню до падаючого світлового потоку.

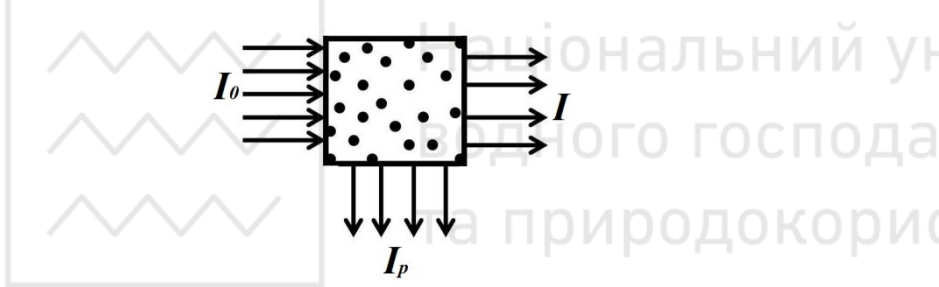


Рис.4.10. Схема проходження світлового потоку через суспензію:

I_0 – інтенсивність потрапляючого світла; I – інтенсивність світла, котре пройшло через суспензію; I_p – інтенсивність розсіяного світла

Інтенсивність світлового потоку, розсіяного дрібними твердими частинками записують рівнянням:

$$I_p = I_0 \cdot k \cdot C,$$

де I_0 – інтенсивність потрапляючого світла;

I_p – інтенсивність розсіяного світла;

C – концентрація твердих частин у суспензії;

k – коефіцієнт пропорційності.

Звідси слідує, чим більша концентрація зависі, тим більша частка падаючого світла розсіюється, тобто інтенсивність розсіяного світлового потоку прямо пропорційна концентрації частинок у суспензії.

Для двох суспензій з частинками однакових розмірів і форми інтенсивності розсіяного світла, будуть відноситися між собою як концентрації частинок речовини.

$$\frac{I_p}{I_{p1}} = \frac{C}{C_1}$$

Вимірюючи інтенсивність розсіяного світла для аналізуючої суспензії (I_p) і суспензії порівняння (I_{p1}) з відомою концентрацією C_1 можна визначити концентрацію аналізуючого розчину:

$$C = C_1 \cdot \frac{I_p}{I_{p1}}$$

В турбідиметричному аналізі вимірюють інтенсивність світлового потоку (I), який пройшов через кювету і ослабленого за рахунок розсіювання і поглинання світла суспензії. Залежність інтенсивності світлового потоку, який пройшов через суспензію, від концентрації вимірюється рівнянням:

$$\lg \frac{I_0}{I} = R \cdot C \cdot L \quad \text{або} \quad D = R \cdot C \cdot L,$$

де L – товщина поглинаючого шару;

C – концентрація твердих частинок;

R – коефіцієнт пропорційності.

Це рівняння подібне на рівняння основного закону світлопоглинання, але R тут – це молярний коефіцієнт мутності дисперсії.

Аналіз методами нефелометрії і турбідиметрії виконують за допомогою фотоелектроколориметрів – нефелометрів.

Кількість речовини визначають за калібрувальним графіком.

Ці методи використовують для дуже розбавлених суспензій, які містять не більше 100 мг/л твердих частинок.

4.1.5.1. Практичне використання визначень методами нефелометрії і турбідиметрії

1. Визначення сульфатів у воді

Матеріально-технічне забезпечення: HCl (конц.), спиртовий розчин гліцерину, BaCl₂ (насичений розчин), Na₂SO₄, дистильована вода, лійки, фільтри, конічні колби, хімічні склянки, бюретки, мірні колби, кюветах з робочою довжиною 30 мм, гумова груша, КФК-3.

Визначення сульфатів проводимо відразу після відбирання проби. Якщо у воді міститься значна кількість завислих частинок, воду перед визначенням фільтрують, відливаючи перші 100 мл фільтрату. Відбираємо 5 мл проби, переносимо в мірну колбу на 100 мл, додаємо 3 краплі концентрованої HCl і 15-20 мл води. При постійному перемішуванні вводимо по краплях 10 мл спиртового розчину гліцерину, 5 мл насиченого розчину BaCl₂. Водною доводимо розчин до мітки, інтенсивно збовтуємо вміст колби і відразу проводимо вимірювання оптичної густини в кюветах з робочою довжиною 30 мм, з синім світлофільтром ($\lambda = 430$ нм).

Побудова калібрувальної кривої

З натрій сульфату готують стандартний розчин, в 1 мл якого міститься 0,3 мг SO_4^{2-} .

Готують серію стандартних розчинів, наливаючи в мірні колби об'ємом 100 мл із бюретки 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8 мл стандартного розчину, що відповідає 0,3; 0,6; 0,9; 1,2; 1,5; 1,8; 2,1; 2,4 мг « SO_4^{2-} ».

В кожну колбу додаємо 15-20 мл води і 3 краплі концентрованої HCl , а потім по краплях при постійному перемішуванні 10 мл спиртового розчину гліцерину, 5 мл насиченого розчину BaCl_2 . Доводимо розчин у колбах до мітки дистильованою водою.

Коли готують «контрольний розчин» використовують воду, яка не містить « SO_4^{2-} », заміряють оптичну густину розчину в кюветах з робочою довжиною 30 мм, за калібрувальною кривою визначаємо концентрацію речовини.

Відкладаючи на осі ординат відповідні оптичні густини, а на осі абсцис вміст « SO_4^{2-} » в мг, будують калібрувальний графік.

Розрахунок

$$X = \frac{A \cdot 1000}{V}, \text{ мг/л}$$

де A – вміст в пробі « SO_4^{2-} », знайдений за калібрувальним графіком;

V – об'єм проби, взятої для аналізу в мл.

4.1.6. Спектрофотометрія

Спектрофотометричний метод полягає у поглинанні монохроматичного світла. Цей метод використовується не тільки у видимій, але й у ультрафіолетовій і інфрачервоній областях спектру. Спектрофотометрію використовують для кількісних визначень різних речовин. Вона ґрунтується на тих же законах світлопоглинання, що й фотоколориметрія. Особливостями спектрофотометрії є можливість аналізу суміші забарвлених чи незабарвлених сполук, роботи у вузькій області максимального світлопоглинання, що значно збільшує чутливість та точність кількісних визначень. Мінімальні значення концентрацій, визначуваних спектрофотометричним методом, становить 10^{-7} моль/дм³.

4.1.6.1. Будова, принцип дії, порядок вимірювання, оптична схема спектрофотометра СФ-46

Призначення: Спектрофотометр СФ-46 призначений для вимірювання спектральних коефіцієнтів пропускання рідких і твердих речовин в області спектру від 190-1100 нм.

Принцип дії: В основу роботи спектрофотометра покладений принцип вимірювання відношення двох світлових потоків: потоку, який пройшов через контрольний розчин, і потоку, падаючому на досліджуваний розчин.

Світловий промінь із освітлювача попадає в монохроматор через вхідну щілину і розкладається дифракційною решіткою в спектри.

В монохроматичний потік світла, поступаючий із вихідної щілини в кюветне відділення, по чергово вводиться контрольний і досліджуваний розчини.

Оптична схема

Випромінювання від джерела 1 падає на дзеркальний конденсатор 2, який направляє його поворотне дзеркало 3 і дає відображення джерела випромінювання в площині лінзи 4, розміщеної близько вхідної щілини монохроматора.

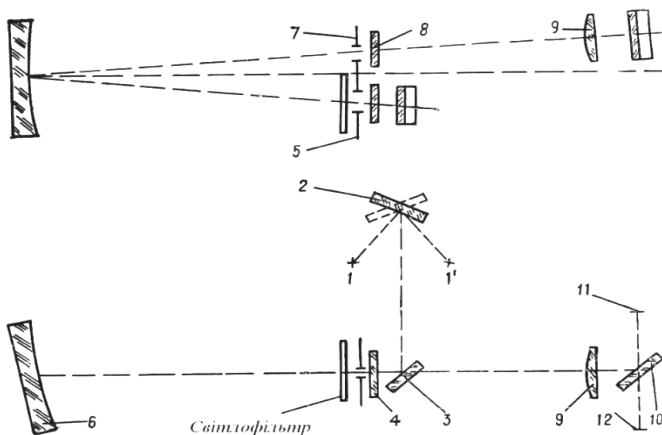


Рис. 4.11. Оптична схема спектрофотометра СФ-46

- 1-1' — дзеркало, 2 — дзеркальний конденсор, 3 — плоске поворотне дзеркало,
4, 8, 9 — лінзи, 5 — вхідна щілина монохроматора, 6 — дифракційна решітка,
7 — вихідна щілина монохроматора, 10 — поворотне дзеркало,
11, 12 — фотоелементи

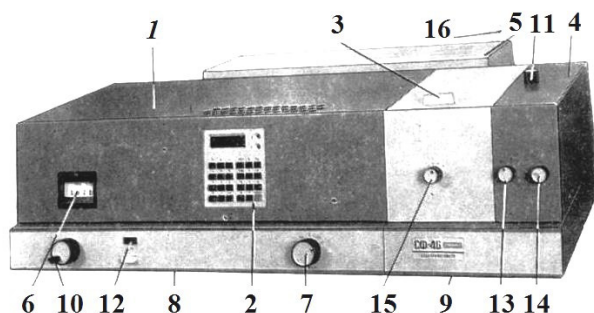
Монохроматор побудований по вертикальній автоколімаційній схемі. Світло, яке пройшло через вхідну щілину, падає на ввігнуту дифракційну решітку з переміщеним кроком і криволінійним штрихом.

Решітка, виготовлена на сферичній поверхні, крім диспергуючих властивостей, має властивість фокусувати спектр. Дифрагований пучок фокусується в площині вихідної щілини монохроматора, розміщеною над вхідною щілиною 5. Монохроматичне світло проходить через вихідну щілину 7, лінзу 8, контрольний або вимірюваний розчин, лінзу 9 і за допомогою поворотного дзеркала 10 попадає на світлочутливий шар одного із фотоелементів 11 або 12.

Для зменшення розсіювання світла і зрізання вищих порядків дифракції використовують два світлофільтри: в області 230-450 нм. із скла ПС-11.1, із скла ОС-14 для роботи в області 600-1100 нм. Зміна світлофільтра проводиться автоматично. В спектрофотометрі використовуються два фотоелементи і два джерела випромінювання суцільного спектра. Сурм'яно-цезієвий фотоелемент застосовують для вимірювання в області спектра від 186 до 600 нм. киснево-цезієвий фотоелемент для вимірювання в області спектра від 600 до 1100 нм. Дейтерієва лампа призначена для роботи в області спектра від 190 до 350 нм., лампа накаливання – для роботи в області спектра від 340 до 1100 нм.

Будова спектрофотометра

Спектрофотометр складається із монохроматора 1, МПС 2, кюветного відділення 3, камери 4 з фотоприймачами і підсилювачем, з освітлювача 5 з джерелом випромінювання і стабілізатором.



Оптичні механічні деталі, які входять в монохроматор і закриті захисним кожухом, блок живлення МПС, а також відрахунковий пристрій 6 встановлення довжини хвилі і перемикач 7, ширини щілини розміщені на основі 8. До цієї основи кріпиться допоміжна основа 9. Дифракційна решітка встановлена на столику, який повертається навколо вертикальної осі при повертанні ручки 10.

Вхідна щілина 5 і вихідна щіли на 7 (рис.4.11) розміщені одна над одною на секторі 30. В секторі є 5 пар щілин з номінальними значеннями 0,05; 0,15; 0,3; 0,75; 2,0. Робоча висота кожної щілини 15 мм. Зміна ширини вхідної і вихідної щілини відбувається за допомогою ручки 7. В спектрофотометрі використовується 2 джерела суцільного спектру: дейтерієва лампа для роботи в області спектра від 190 до 350 нм. і лампа накаливання – від 340 до 1100 нм.

Кюветне відділення 3 призначене для встановлення досліджуваних і контрольних розчинів. Для кріплення твердих речовин у кюветному відділенні служить тримач з чотирма вікнами і пружинами.

Для аналізу рідини в комплект спектрофотометра входять прямокутні кювети із кварцового скла для шару рідини товщиною 10 мм. Можуть застосовуватись кювети для шару рідини товщиною 2, 5, 10, 20, 40, 50 мм. Кювети поміщають в тримач з чотирма гніздами. Пружина, яка прижимає кювету до передньої стінки тримача, може бути встановлена на різній відстані від стінки і залежності від розміру кювети.

Фотоприймачі і підсилювач розміщені в камері 4. Перемикання фотоприймачів здійснюється ручкою 11, якщо ручка знаходиться в положенні «Ф» – включений сурм'яно-цезієвий фотоелемент, якщо ручка встановлена в положенні «К» – включений киснево-цезієвий фотоелемент. На передню панель МПС винесене фотометричне табло та клавіатура управління процесом вимірювання. На основі приладу розміщена індикаторна лампа і кнопка «МЕРЕЖА» 12. На передній стінці камери розміщена ручка 13 перемикання шторки і ручка 14 встановлення нуля. На задній стінці стабілізатора розміщені: стабілізатор з підсилювачем, джерело випромінювання та панель управління спектрофотометром.

Призначення органів управління і індикації

Кнопка «МЕРЕЖА» 12 призначена для вмикання і вимикання

спектрофотометра.

Ручка 10 призначена для встановлення необхідних довжин хвиль.

Перемикач 7 призначений для регулювання ширини щілини.

Ручка 15 призначена для введення і виведення із світлового потоку досліджуваних зразків.

Ручка 13 призначена для відкривання та закривання шторки.

Ручкою 14 проводиться компенсація темного струму фотоелементів при закритій шторці.

Ручка 11 призначена для перемикання фотоелементів, а ручка 16 для перемикання джерела світла.

Клавіатура МПС 2 призначена для управління системою і ручного введення даних.

Клавіатура ПУСК призначена для вмикання МПС, про що сигналізує висвітлена кома на табло.

При натисканні «Ш (0)» і «К (1)» визначають напругу неосвітлених фотоелементів «Ш (0)» і напругу світлового потоку, котрий пройшов через контрольний розчин «К (1)».

Клавіши «т (2)» і «D (5)» призначені для визначення коефіцієнтів пропускання та оптичної густини.

Клавіша «Ц/Р» призначена для переводу МПС з разового режиму в циклічний і навпаки, про що символізує висвітлений індикатор «Р» разовий і «Ц» циклічний.

Клавіши «С (4)» і «А (3)» призначені для визначення концентрації і швидкості зміни густини в часі.

Клавіши «СБР», «УТВ», «С» і «в» призначені для виведення і введення в МПС значень коефіцієнтів в режимах «С» і «А». Ці коефіцієнти вводяться клавішами «0-9».

Підготовка приладу до роботи

1. Закрити фотоелемент, встановивши ручку 13 шторки в положення «ЗАКР» і ручкою 10 встановити ширину щілини 0,15 нм;

2. Натиснути кнопку «Мережа», після чого повинна загорітися сигнальна лампа «Мережа», і натиснути клавішу «Пуск» на клавіатурі МПС, після чого повинна висвітлитися «кома» на табло МПС;

3. При встановленні ручки 5 в положення «Н» лампа накаливання запалюється майже відразу, при встановленні ручки в

положення «Д» дейтерієва лампа засвічується автоматично після хвилинного прогрівання.

4. Стабільна робота спектрофотометра після прогрівання 30хв;

5. Вимикання спектрофотометра відбувається натисканням кнопки «Мережа».

Порядок роботи

1. Встановити в тримач від одного до трьох досліджуваних розчинів, в четверту позицію тримача можна поставити контрольний розчин. Встановити тримач на каретку в кюветне відділення.

2. Встановити потрібну довжину хвилі, повертаючи ручку довжини хвилі у сторону збільшення довжини хвилі;

3. Встановити ручкою 11 і ручкою 16 в робоче положення фотоелемент і джерело випромінювання, яке відповідає вибраному діапазону вимірювання.

4. Перед кожним вимірюванням, коли невідома величина вихідної напруги, встановіть ширину щілини 0,15 нм. Для запобігання засвітки фотоелементів.

5. Зніміть показання при щільно закритій кришці кюветного відділення. Відкривати кришку кюветного відділення тільки при встановленні ручки перемикавання шторки в положення «ЗАКР».

Визначення оптичної густини

1. Встановіть ручку 13 в положення «ЗАКР».

2. Нажміть клавішу «Ш/О», при цьому на фотометричному табло висвічується значення сигналу у вольтах, пропорційне значенню темного струму, фотоелементу.

3. Встановіть ручку 14 нуль на фотометричному табло числове значення в діапазоні від 0,05 до 0,10. Показання з табло знімаєтесь, натискаючи клавіші «Ш/О» до появи показання, яке відрізняється від попереднього не більше ніж на 0,001. Останні показання заносяться в пам'ять МПС і залишаються там до наступного натискання клавіші «Ш/О».

4. Встановіть на шляху потоку випромінювання контрольний розчин (або повітря), перемінюючи каретку ручкою 15.

5. Встановіть ручку 13 в положення «ВІДКР».

6. Натисніть клавішу «К/І» і знімайте показання з фотометричного табло. Зліва на табло висвічується індекс «І». Воно повинне бути в інтервалі 0,5-5,0. При показанні менше 0,5 потрібно

збільшити ширину щілини. При показанні більше 5,0 на табло висвічується індекс. Для цього потрібно зменшити ширину щілини і натиснути клавішу «К/І» декілька разів до появи показання, яке відрізняється від попереднього не більше ніж на 0,001.

7. Нажміть клавішу «Д/5», при цьому на табло повинно з'явитися показання 0,000 – 0,001, а зліва – індекс «5»;

8. Натисніть клавішу «Ц/Р», при цьому повинен висвітитися індекс «II». Натисніть клавішу «Д/5». Спектрофотометр переходить в циклічний режим вимірювання розчину кожні 5хв і висвічується результат вимірювання.

9. Встановіть почергово на шляху потоку випромінювання аналізуючого розчину, переміщуючи каретку ручкою 13, і при появі показання, яке відрізняється від попереднього не більше ніж на 0,1, зніміть показання з фотометричного табло.

4.1.6.2. Практичне використання визначень методом спектрофотометрії

1. Визначення вмісту (у г) марганцю в чистих солях марганцю (II)

Визначення марганцю ґрунтується на поглинанні світла забарвленим розчином марганат (VII)-йона MnO_4^- . Суть роботи полягає в окисненні марган (II)-катионів до марганат (VII)-йонів (MnO_4^-)-йонів з наступним вимірюванням оптичного поглинання (оптичної густини) одержаного забарвленого розчину.

Приготування стандартного розчину калій марганату (VII).

Хід роботи

Стандартний розчин MnO_4^- -йона можна готувати різними способами.

а) Із стандарт-титру калій марганату(VII). (Титр цього приготовленого водного розчину $KMnO_4$ перевіряють за стандарт-титром оксалатної кислоти). 1 см^3 розчину $KMnO_4$ з молярною концентрацією речовини еквівалента $KMnO_4, 1000$ моль/дм³ ($f_{\text{екв}}(KMnO_4) = 1/5$) містить 1 мг марганцю.

б) З металічного марганцю. Металічний марганець масою 1 г розчиняють у розведеній (1:1) нітратній(V) кислоті. Розчин кип'ятять для видалення оксидів нітрогену, додають до нього 1 см^3 H_2SO_4 (або $0,5\text{-}2,0\text{ см}^3$ HNO_3), $0,5\text{-}1,0\text{ см}^3$ H_3PO_4 (H_3PO_4 заважає осадженню марганцю оксидів, марганцю(II) йодату(VII) і феруму(III)).

йодату(VII), знебарвлює розчин від забарвлення ферум(III)-йонами і стабілізує утворену аналітичну форму MnO_4^-), додають до нього калій йодат(VII) масою 1 г і кип'ячать протягом 10-15хв до повного окиснення Mn^{2+} до MnO_4^- . Охолоджений забарвлений розчин розводять водою до 1 дм³ у мірній колбі. 1 см³ цього розчину містить 1 мг мангану.

Mn^{2+} -йон можна окиснювати до MnO_4^- йона 192 радуєва пероксодисульфатом – $(NH_4)_2S_2O_8$. Для цього 10,00 см³ одержаного стандартного розчину манган(II) нітрату(V) поміщають у термостійку конічну колбу місткістю 100 см³, доливають 10 см³ дистильованої води і нагрівають на водяній бані. До гарячого розчину додають 10 крапель розчину $AgNO_3$, $(NH_4)_2S_2O_8$ масою 1,2 г і нагрівають до кипіння, після чого витримують на гарячій бані до початку розкладу надлишку $(NH_4)_2S_2O_8$. Розчин охолоджують, додають 1 см³ розчину H_3PO_4 , кількісно переносять у мірну колбу місткістю 100,00 см³, доводять дистильованою водою до риски і старанно перемішують. 1 см³ одержаного розчину містить 0,1 мг мангану.

в) 3 $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ («Х.Ч»). Для цього точну наважку манган (II) сульфат(VI)-вода (1/5) розчиняють у дистильованій воді з наступним окисненням Mn^{2+} -йона в кислому середовищі.

Приготування серії стандартних розчинів калій манганату(VII)

Хід роботи

У п'ять мірних колб місткістю 50,0 см³ поміщають піпеткою 2, 4, 6, 8, 10 см³ стандартного розчину $KMnO_4$, додають по 1 см³ H_2SO_4 ($\rho(H_2SO_{4(розч)}) = 1,84$ г/см³), доводять дистильованою водою до риски і добре перемішують.

Вибір аналітичної довжини хвилі

Хід роботи

Один із стандартних розчинів $KMnO_4$ заливають у скляну прямокутну кювету з товщиною шару 1 см. В іншу таку ж кювету заливають розчин порівняння – дистильовану воду. На спектрофотометрі СФ-26 знімають спектр розчину $KMnO_4$ в області 400-700 нм з інтервалом 5 нм відносно дистильованої води. На основі одержаних даних будують криву поглинання розчину $KMnO_4$ у координатах $A-\lambda$, нм і, орієнтуючись на найбільше поглинання, знаходять оптимальну аналітичну довжину хвилі – λ_{\max} .

Побудува градувального графіка для визначення мангану у вигляді калій манганату(VII).

Хід роботи

При вибраній довжині хвилі фотометрують всю серію стандартних розчинів KMnO_4 відносно дистильованої води. Кожне вимірювання повторяють три рази. Результати вимірювань записують у вигляді таблиці 4.2 (193 раду.) і за середніми значеннями поглинання в координатах поглинання (A) – вміст мангану у розчині – $m(\text{Mn})$ будують 193 радувальник графік.

Таблиця 4.2

Результати вимірювання оптичного поглинання стандартними розчинами KMnO_4

Об'єм розчину KMnO_4 , cm^3	Маса мангану, $\text{mg}/50 \text{ cm}^3$	A			
		1	2	3	середнє
2	0,2				
4	0,4				
6	0,6				
8	0,8				
10	1,0				

Визначення вмісту (y г) мангану в чистих солях мангану(II)

Хід роботи

Досліджуваний розчин солі мангану(II) переносять у термостійку конічну колбу місткістю 100 cm^3 , розбавляють дистильованою водою приблизно до об'єму 15 cm^3 , доливають 1 cm^3 концентрованої сульфатної(VI) кислоти, $0,5\text{-}1,0 \text{ cm}^3$ концентрованої ортофосфатної (V) кислоти, додають KIO_4 масою $1,0\text{-}1,2 \text{ г}$, нагрівають і кип'ять протягом 10 хв до повного окиснення Mn^{2+} -до MnO_4^- -йона.

Після охолодження вміст конічної колби кількісно переносять у мірну колбу об'ємом 50 cm^3 , доводять дистильованою водою до риски, щільно закривають пробкою і ретельно перемішують. Приготовлений забарвлений розчин фотометрують відносно води при вибраній довжині хвилі і в тих же самих кюветах.

Вимірювання повторюють 4-5 разів і, користуючись градувальним графіком, знаходять вміст мангану в розчині, який досліджують.

Обчислити погрішність визначення вмісту (у г) мангану у вигляді MnO_4^- -йона в чистих солях мангану(II).

4.1.7. Рефрактометричний метод аналізу

Цей метод являється одним із самих простих інструментальних методів аналізу, потребує дуже невеликих кількостей аналізуючої речовини, вимірювання проводиться за дуже короткий час. Цим методом можна ідентифікувати рідкі органічні речовини за їх показником заломлення світла та визначати вміст речовини в розчині. Великий інтерес для дослідницьких лабораторій являє метод визначення будови органічних сполук за значенням їх молекулярної рефракції. Останню розраховують, виходячи із значення показника заломлення і густини досліджуваної сполуки.

Рефрактометричний метод аналізу заснований на вимірюванні показника заломлення аналізуючої речовини.

Показник заломлення – один із основних фізичних властивостей речовини, індивідуальна речовина характеризується певним показником заломлення.

Коли промінь світла переходить із одного прозорого середовища в друге, на границі середовищ напрямок його змінюється – промінь світла заломлюється.

Відношення синуса кута падіння ($\sin \alpha$) до синусу кута заломлення ($\sin \beta$) називають показником заломлення n .

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

Для кожної хімічної сполуки цей показник визначається його природою і являється постійною величиною.

Таблиця 4.3

Показник заломлення світла у воді

Довжина хвилі, нм	Колір	Умовне позначення	Показник заломлення при 20° С
486	Синій	F	1,3371
589	Жовтий	D(D)	1,3330
656	Червоний	C	1,3311

Показник заломлення залежить від довжини хвилі падаючого світла. Із збільшенням довжини хвилі показник заломлення зменшується. Найчастіше вимірювання проводять при довжині

хвилі 589 нм. Джерелом випромінювання слугує натрієва лампа, вказуючи показник заломлення вносять позначку, при якій довжині хвилі світла проводили вимірювання n_d .

Показник заломлення залежить від температури. З підвищенням температури показник заломлення рідин зменшується, тому вимірювання потрібно проводити за постійної температури.

Вказуючи показник заломлення окрім індексу, що вказує на довжину падаючого світла, вказують індекс, температуру вимірювання: наприклад, n_d^{20} означає, що показник заломлення вимірювали за температури 20° С і довжині світла 589 нм.

Вимірювання показника заломлення методом граничного кута

Якщо світловий потік проходить через середовище з показником заломлення n_2 в середовище з показником заломлення n_1 , тоді між кутом падіння і кутом заломлення існує залежність $n_2 \sin \alpha = n_1 \sin \beta$. Якщо світловий потік проходить із середовища більше заломлюючого в середовище менше заломлююче, тоді кут падіння α завжди менший, ніж кут заломлення β (рис.4.12).

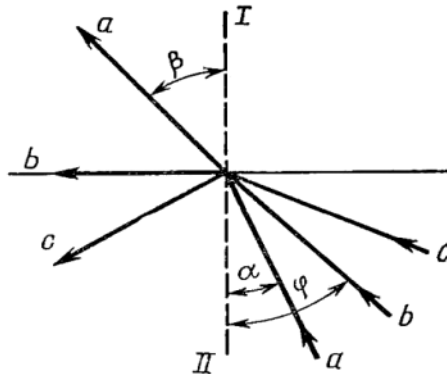


Рис.4.12. Повне внутрішнє відображення світла:

a – промінь падаючий під кутом α , заломлюється під кутом β і входить в середовище II; b – промінь падаючий під граничним кутом, заломлюється під кутом 90°; c – промінь падаючий під кутом більший, ніж граничний кут, не входить в середовище II.

Із збільшенням кута падіння збільшується і кут заломлення, при цьому настає момент, коли кут заломлення стає рівним 90°, тобто промінь світла не входить в друге середовище, а ковзає по поверхні поділу. Це явище називають повним внутрішнім відображенням

світла, а кут падіння – граничним кутом φ . Тоді рівняння матиме наступний вигляд:

$$n_2 \sin \varphi = n_1 \sin 90^\circ. \quad n_1 = n_2 \sin \varphi.$$

При зворотному напрямку світлового потоку – з середовища менш заломлюючого в середовище більш заломлююче – промінь світла, падаючий на границю поділу під кутом 90° , входить в друге середовище під граничним кутом. Ковзаючий промінь заломлюється під кутом, рівним граничному:

$$n_1 \sin 90^\circ = n_2 \sin \varphi. \quad n_1 = n_2 \sin \varphi.$$

Якщо показник заломлення одного середовища відомий (n_2), достатньо виміряти граничний кут φ , щоб визначити показник заломлення n_1 . На цьому принципі заснована будова приладів для вимірювання показника заломлення – рефрактометрів. В якості середовища з відомим показником заломлення використовують призми із спеціальних сортів скла з високим показником заломлення. Існують різні типи рефрактометрів, заснованих на вимірюванні граничного кута.

4.1.7.1. Будова, принцип дії, порядок вимірювання, оптична схема рефрактометра універсального лабораторного (УРЛ-1)

Призначення

Рефрактометр – це прилад, призначений для вимірювання показника заломлення рідких і твердих речовин, їх середньої дисперсії і для визначення концентрації розчинів.

Для забезпечення вимірювання показника заломлення n_d в межах від 1,2 до 2,1 і для спеціальних концентраційних вимірювань рефрактометр випускається в 3-х моделях, призначених:

модель I – для вимірювання показника заломлення n_d в межах від 1,2 до 1,7, середньої дисперсії і концентрації сухих речовин по сахарозі;

модель II – для вимірювання показника заломлення (n_d) в межах від 1,65 до 2,1 і середньої дисперсії;

модель III – для вимірювання % вмісту білка і сухого обезжиреного залишку молока в молочних продуктах із високим вмістом сухих речовин.

Будова і принцип роботи

В основну роботу рефрактометра покладений метод визначення показника заломлення аналізуючої речовини за граничним кутом

заломлення або повного внутрішнього відображення.

Оптична схема приладу

Аналізуючий розчин розташований між площинами двох призм освітлювальної 4 і вимірювальної 5. Від джерела світла 1 конденсор 2,3 промінь світла направляється на вхідну грань освітлювальної призми, далі проходить тонкий шар дослідної речовини і заломлюється на границі дослідної речовини і площини вимірювальної призми.

На основі закону граничного заломлення: $n_d = n_o \sin I$,

де n_d – показник заломлення дослідної речовини; n_o – показник заломлення скла оптичного, з якого виготовлена вимірювальна призма; I – граничний кут заломлення.

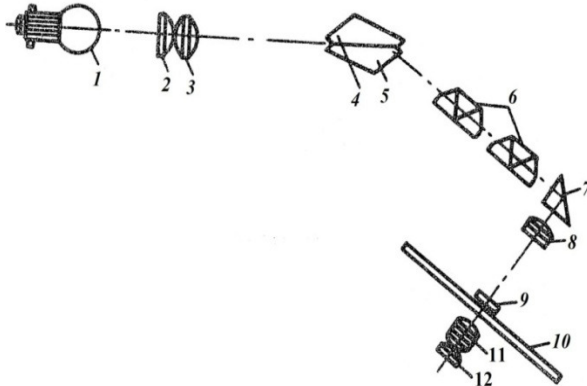


Рис. 4.13. Оптична схема рефрактометра універсального лабораторного (УРЛ-1):

1 – джерело світла; 2,3 – конденсор; 4 – призма освітлювальна; 5 – призма вимірювальна; 6 – призма прямого зору; 7 – призма відображення; 8 – об’єктив зорової труби; 9 – сітка; 10 – шкала; 11, 12 – окуляр зорової труби

Промені, граничні і заломлені під різними кутами, і, що вийшли з вимірювальної призми через другу її грань, фокусуються об’єктивом 8 підзорної труби в її полі зору, утворюючи світлу та темну частину поля, розділену прямою границею. Границею світлотіні являються граничні промені.

Для фіксації дисперсії, в підзорній трубці встановлені дві призми прямого бачення 6, що повертаються відносно осі підзорної труби. Шляхом повороту призми ставлять в таке положення, при якому

границя світлотіні не має спектрального забарвлення. Відлік по шкалі проводиться після усунення спектрального забарвлення границі світлотіні в місці перетину границею світлотіні центру перехрестя сітки по лінії границі світлотіні.

Будова приладу

Прилад складається з 2-х основних частин: верхньої – корпусу 2, нижньої – основи 1.

До корпусу приладу кріпляться камери: верхня – 6 і нижня - 3.

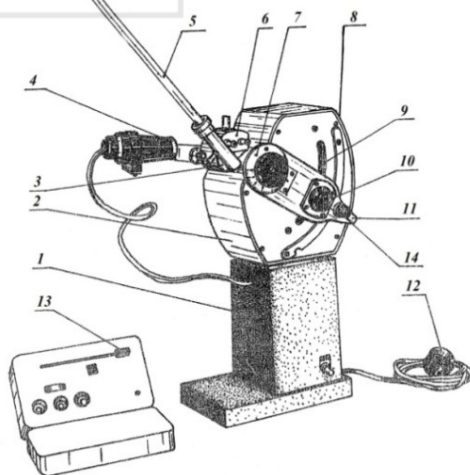


Рис. 4.14. Будова рефрактометра універсального лабораторного (УРЛ-1):

- 1 – основа; 2 – корпус; 3 – нижня камера; 4 – освітлювач; 5 – термометр;*
- 6 – верхня камера; 7 – лімб компенсації дисперсії; 8 – корок; 9 – шкала;*
- 10 – окуляр; 11 – ручка; 12 – шнур з вилкою; 13 – ключ установки нуля-пункта;*
- 14 – механізм наведення*

Нижня камера має в собі вимірювальну призму та твердо закріплену на корпусі, верхня ж камера має в собі освітлювальну призму, з'єднану шарніром з нижньою і може повертатися відносно неї. Нижня та верхня частини камери мають вікна, що закриваються пробкою.

На штуцері нижньої камери рухомо закріплений освітлювач 4, світло, від якого може бути направлене в одне із вікон камери.

Кожна камера обладнана двома штуцерами, з'єднаними з

каналами, розміщеними всередині камери. Штуцери призначені для підводу та виводу термостатуючої рідини (води). Канали камер з'єднуються між собою за допомогою гумових трубок, що надіваються на штуцери.

Для контролю температури вимірювання розчину служить термометр 5, закріплений на штуцері нижньої камери з допомогою накидної гайки. Зі сторони передньої кришки корпусу видно шкалу рефрактометра.

На осі приладу закріплені:

- ручка 11 з окуляром 10 для спостереження границі світлотіні та суміщення її з перехрестям сітки;
- лімба дисперсії 7 для усунення забарвленості спостережуваної в окулярі границі світлотіні;
- механізм наведення, що знаходиться всередині корпусу, який разом з ручкою може повертатися на осі вздовж шкали.

На корпусі розміщений отвір, закритий пробкою 8, який служить для вводу ключа 13 та наведення нуля – пункту.

Всередині основи рефрактометра розміщений понижуючий трансформатор, запобіжник на весь електромонтаж.

На передній стінці основи розміщений перемикач для вмикання освітлювача.

На боковій стінці розміщений шнур, з вилкою 12 для підведення струму від мережі.

Доступ до запобіжника здійснюється зі сторони дна основи.

Підготовка до роботи

Після зовнішнього огляду і перевірки комплектності приступають до роботи, для чого потрібно:

1. Поставити рефрактометр в зручне для вимірювання положення.
2. Вставити термометр на штуцер нижньої камери і закріпити накладною гайкою.
3. За допомогою гумових трубок приєднують камеру до термостатуючої установки і з'єднують між собою частини камери так. Щоб вода потрапляла у верхню частину камери і виходила із штуцера, на якому встановлений термометр.

Навести температуру в камері $20^{\circ} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

4. Вмикнути рефрактометр в мережу.

Порядок роботи

1. Перед початком роботи потрібно перевірити встановлення нуля-пункту рефрактометра. Установка нуля-пункту і вимірювання на рефрактометрі необхідно проводити за температури $20^{\circ} \pm 0,1^{\circ} \text{C}$.

2. Перевірка та встановлення нуля-пункту в моделях I-III проводиться по дистильованій воді.

В моделі I при роботі з дистильованою водою границі світлотіні повинна знаходитися на поділці 1,33299 шкали n_d і 0% шкали сухих речовин.

Перевірка і встановлення нуля-пункту

Перевірка і встановлення нуля-пункту в моделях I-III по дистильованій воді проводиться наступним чином:

– зняти пробку з вікна верхньої камери, вікно нижньої камери повинно бути закритим;

– відкрити верхню камеру і промити дистильованою водою або спиртом поверхні вимірювальної і освітлювальної призми, і насухо витерти чистою лляною серветкою;

– оплавленим кінцем палочки нанести на площину вимірювальної призми одну-дві краплі дистильованої води і закрити верхню камеру;

– повертаючи освітлювач, промінь світла направити у вікно верхньої камери;

– переміщенням ручки з окуляром (всередині приладу разом з ручкою переміщується механізм наведення) вздовж шкали вгору та вниз вводимо в поле зору границю світлотіні;

– різкість границі світлотіні, штрихів шкали і перехрестя сітки на рівні очей спостерігача наводять поворотом гайки окуляра;

– поворотом ручки дисперсійного компенсатора уникають забарвленість границі світлотіні;

– границю світлотіні, повертаючи ручку підводять до центру перехрестя сітки, якщо при співпаданні границі світлотіні з центром перехрестя сітки вона пройшла через поділку шкали $n_d = 1,33299$ та 0% шкали сухих речовин, то рахують, що нуль-пункт встановлений вірно. *Правильність установки нуля-пункту перевіряють два-три рази.*

4.1.7.2. Практичне використання визначень методом рефрактометрії

1. Рефрактометричний метод визначення розчинних сухих речовин у соках

Метод оснований на визначенні показника заломлення аналізуючого розчину. Масова частка розчинених речовин по рефрактометру означає: масова частка сахарози в водному розчині, який має такий же показник заломлення, як аналізуючий розчин.

Підготовка до аналізу

Підготовка проби продукту

В'язкі продукти, які не містять великої кількості завислих частин, безпосередньо використовують для аналізу.

Густі продукти розбавляють дистильованою водою не більше, ніж у два рази. При цьому подрібнену наважку густого продукту масою не менше 40 г, розведenu водою, витримують 150хв на водяній бані, тоді охолоджують, зважують і фільтрують.

Підготовка рефрактометра до роботи

Перед початком роботи протирають призми рефрактометра ватною, змоченою дистильованою водою, сушать і встановлюють нуль-пункт.

Хід аналізу:

Аналізи повинні відбуватись за температури 10-40° С з використанням шкали, градуйованої в одиницях показника заломлення. Під час проведення аналізу температура повинна бути в межах +/-0,5° С. Температуру аналізуючого розчину доводять до значення, яке відрізняється від температури призми рефрактометра не більше ніж на +/-2° С. Перед кожним аналізом плоскості призми очищають дистильованою водою. Невелику кількість (2-3 краплі) аналізуючого розчину поміщають на робочу нерухому призму рефрактометра і відразу накривають рухомою. Освітивши поле зору, переводимо лінію, яка розділяє темне і світле поле в окулярі до центру перехрестя і зчитують показник приладу. Проводять два паралельні аналізи.

Розрахунок:

Показник заломлення розчину за 20° С знаходять за формулою

$$n_D^{20} = n_D^t + k(t - 20),$$

де n_D^t – показник заломлення розчину за 20° С;

k – зміна показника заломлення при зміні температури на 1° С

$k = 0,00013^{\circ}\text{C}^{-1}$;

t – температура при, якій відбувався аналіз.

Якщо продукт розведений водою, то масову частку сухих речовин в продуктах визначають за формулою:

$$x = a \left[1 + \frac{100m_1}{(100-\varepsilon)m_2} \right],$$

де a – значення масової частки розчинних сухих речовин, отримане для продукту розведеного водою.

m_1 – маса води, яку додають;

ε – масова частка нерозчинних сухих речовин в продукті, %;

$\varepsilon = 5,5\%$ - для томатної пасти;

$\varepsilon = 1,8\%$ - для повидла;

m_2 – маса наважки продукту, г.

Результат округлюємо до першого десятинного знаку.

2. Визначення хлориду кальцію рефрактометричним методом

На рефрактометрі УРЛ-1 відкривають призмений блок і на призму наносять 2-3 краплі дистильованої води. Закривають призмений блок і поворотом освітлювача досягають найкращої освітленості призменийого блоку і шкали. Ручкою компресора встановлюють чітку границю між освітленою і затемненою частинами видимої в окуляр області. Суміщають вказівник з границею світлотіні і на шкалі визначають величину показника заломлення. Отримане значення показника заломлення приймають за нульове.

Із 10% розчину хлориду кальцію готують серію стандартних розчинів, які містять 1,2,3... і т.д. % хлориду кальцію. Розчин готують, змішуючи відповідно 1,2,3... і т.д. мл 10% розчину з 9,8,7... і т.д. мл води. Заміряють на рефрактометрі величину показника заломлення стандартних розчинів і по отриманих даних будують калібрувальний графік, або розраховують величину рефрактометричного фактору за формулою:

$$F = \frac{n_e - n_0}{C},$$

де n_e – показник заломлення стандартного розчину з концентрацією C у відсотках;

n_0 – показник заломлення води;

C – концентрація у відсотках.

Потім вимірюють показник заломлення аналізуючого розчину і за графіком знаходимо концентрацію.

Розрахунок концентрації за рефрактометричним фактором проводять за формулою:

$$C_x = \frac{n - n_0}{F},$$

де n – показник заломлення аналізуючого розчину;

n_0 – показник заломлення води;

F – рефрактометричний фактор.

4.2. Електрохімічні методи аналізу

Електрохімічні методи аналізу засновані на залежності між складом речовини і його електрохімічними властивостями. До цих методів відносяться: кондуктометричний, потенціометричний, електрогравіметричний, кулонометричний, полярографічний методи аналізу.

Кондуктометричний метод заснований на вимірюванні електропровідності розчинів електролітів.

Потенціометричний метод аналізу заснований на вимірюванні потенціалу електрода, зануреного в аналізуючий розчин.

Полярографічний метод аналізу заснований на вимірюванні сили струму, що змінюється в залежності від напруги в процесі електролізу в умовах, коли один з електродів (катод) має дуже малу поверхню, а другий (анод) – велику.

Електрогравіметричний і кулонометричний методи аналізу засновані на взаємодії розчинених речовин з електричним струмом.

В електрогравіметричному методі визначений елемент осаджують шляхом електролізу на зваженому електроді. За збільшення маси електрода розраховують вміст елемента в аналізуючому зразку. В кулонометричному аналізі вимірюють кількість електрики, використаної на електроліз речовини в аналітичній реакції, і розраховують вміст аналізуючої речовини в пробі.

4.2.1. Потенціометричний метод аналізу

Потенціометричний аналіз належить до електрохімічних методів аналізу. Суть його полягає у визначенні вмісту йонів за допомогою вимірювання електрохімічного потенціалу електрода, зануреного у досліджуваний розчин. Потенціометричний аналіз був розроблений наприкінці XIX ст., після того, як В. Г. Нернст вивів рівняння, яке

пов'язує величину потенціалу металічного електрода з концентрацією йонів цього ж металу у розчині:

$$E_x = E_0 + \frac{RT}{nF} \lg C_{(me)}.$$

де E_x – потенціал металічного електрода за даної концентрації йонів металу у розчині;

E_0 – потенціал цього ж електрода у розчині з концентрацією йонів, рівній одиниці (1 моль/л) — нормальний потенціал;

$C_{(me)}$ – концентрація йонів металу;

R – газова стала (8,313 Дж);

T – абсолютна температура;

F – число Фарадея (96500 К);

n – заряд йона металу.

Якщо підставити в рівняння (1) відповідні значення R і T ($t=25^\circ \text{C}$) і врахувати коефіцієнт переходу від натуральних логарифмів до десяткових (2,3026), то рівняння Нернста матиме такий вигляд:

$$E_x = E_0 + \frac{0,058}{n} \lg C_{(me)},$$

Згадаємо, що *електродний потенціал* – це різниця потенціалів, яка виникає між металевою пластинкою і розчином його солі.

Нормальний (стандартний) *потенціал* – це потенціал, який виникає при зануренні металу у розчин з концентрацією йонів металу 1 моль/л.

Часто вимірювання проводять у розчинах, що містять йони одного і того самого металу в різних ступенях окиснення. У цих випадках застосовують інертний металічний електрод, частіше платиновий, потенціал якого залежить від співвідношення концентрацій окисненої і відновленої форм йонів:

$$E_x = E_0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[\text{ок.}]}{[\text{відн.}]}$$

Отже, ці рівняння лежать в основі потенціометричного методу аналізу.

Існують два основні варіанти використання рівнянь в аналітичній хімії. Перший варіант – це вимірювання потенціалу металічного електрода, зануреного у досліджуваний розчин, та обчислення концентрації йонів, що визначають, безпосередньо за рівнянням (2). Такий спосіб застосовується тільки для визначення концентрації гідроген-іонів у розчині і називається *абсолютною*

потенціометрію. Потенціометричний метод вимірювання рН майже повністю витіснив інші методи.

Другий варіант – це *потенціометричне титрування*, яке полягає у тому, що в досліджуваній розчин занурюють індикаторний електрод і титрують розчин, вимірюючи у процесі титрування потенціал електрода. Концентрація йонів, що визначають, змінюється в залежності від об'єму добавленого робочого розчину нерівномірно. Спочатку ця зміна невелика, потім вона стає помітною і наприкінці, в точці еквівалентності, досягає найбільшого значення. Потенціал електрода залежить від концентрації йонів у розчині, ось чому він теж змінюється, і максимальна зміна відповідає еквівалентному відношенню реагуючих речовин. На рис.4.15 показано залежність потенціалу від об'єму робочого розчину. За *кривою титрування* можна знайти точку еквівалентності як точку перегину кривої. Ордината точки перегину відповідає потенціалу електрода наприкінці титрування, а абсциса – об'єму розчину, витраченого на визначення йона. Отже, *потенціометричне титрування* – це *титриметричний метод аналізу*, але *точку еквівалентності визначають не за допомогою кольорових індикаторів, а за характером зміни потенціалу електрода*.

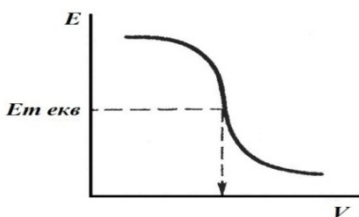


Рис.4.15. Крива титрування

Потенціометричне титрування застосовують головним чином для визначення досить великих кількостей речовини. Порівняно з іншими методами потенціометричне титрування має такі переваги:

1) дає змогу титрувати забарвлені розчини (кольорові індикатори непридатні, як і колориметричний метод); 2) легко визначати кілька речовин у суміші без попереднього їх розділення. На кривій титрування у цьому разі з'являється кілька скачків потенціалу, за якими знаходять об'єм робочого розчину, витраченого на взаємодію з кожним компонентом складного розчину.

Для прикладу на рис.4.16 наведена крива титрування суміші розчинів хлориду натрію та йодиду калію розчином нітрату аргентуму. На кривій спостерігається два перегиби: перший відповідає осадженню йодиду калію, другий – осадженню хлориду натрію. Об'єм робочого розчину, витраченого на титрування кожного йона, знаходять за абсцисою кривої титрування.

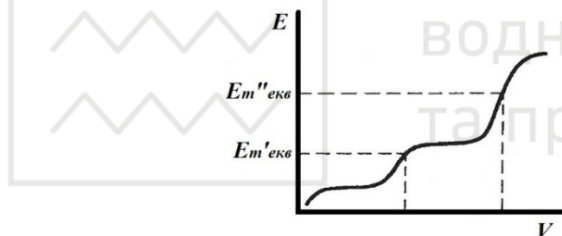


Рис.4.16. Крива титрування суміші хлориду натрію та йодиду калію:

E_m'' – відповідає осадженню йодиду; E_m' – осадження хлориду

Залежно від типу хімічної реакції потенціометричне титрування застосовують у: а) методах осадження і комплексоутворення; б) окиснення – відновлення; в) кислотно-основного титрування.

У потенціометрії дуже важливо правильно вибрати відповідний індикаторний електрод для визначення точки еквівалентності. Істотним є спосіб вимірювання потенціалу. Індикаторний електрод завжди з'єднують у гальванічний елемент із стандартним електродом, який має відомий і постійний потенціал, і вимірюють різницю потенціалів між цими електродами:

$$E_x = E_{\text{інд.}} - E_{\text{ст.}}$$

Способи вимірювання можуть бути різними, залежно від мети аналізу, точності та існуючої в лабораторії апаратури. Якщо не обов'язкова велика точність аналізу, то застосовується метод не компенсаційного титрування, при якому обидва електроди приєднують безпосередньо до вольтметра чи іншого вимірювального приладу. Основний недолік цього методу полягає у тому, що в момент вимірювання різниці потенціалів крізь розчин проходить електричний струм.

Більш точним є компенсаційний метод, коли різницю потенціалів вимірюють у відсутності струму в ланцюгу за допомогою звичайного містка з натягнутим дротом-реохордом. Нині користуються спеціальними приладами потенціометрами, які

дають змогу вимірювати потенціали електродів з великою точністю.

Електроди, які використовуються для визначення концентрації йонів металів у розчинах, називаються *індикаторними*. Індикаторний електрод з'єднують з другим електродом у гальванічний елемент і вимірюють різницю потенціалів між обома електродами. *Потенціал другого електрода постійний і його величина відома - такі електроди називають стандартними або електродами порівняння*. Знаючи різницю потенціалів між електродами і значення потенціалу стандартного електрода, обчислюють потенціал індикаторного електрода. А використовуючи рівняння Нернста, обчислюють концентрацію йона, що визначають.

Різницю потенціалів (електрорушійну силу) гальванічного елемента, складеного з індикаторного та стандартного електродів, вимірюють за допомогою компенсаційної схеми (Рис. 4.17).

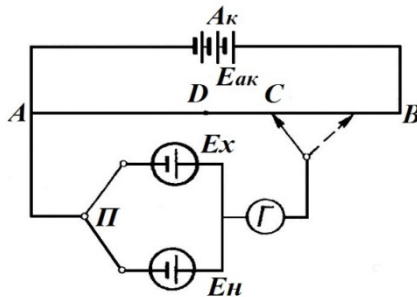


Рис.4.17. Компенсаційна схема вимірювання електрорушійної сили

Принцип компенсації полягає в тому, що електрорушійна сила одного елемента зрівноважується протилежним за напрямком спадом напруги на певному опорі, який створюється другим елементом. Акумулятор A з електрорушійною силою $E_{ж}$ (останнім часом промисловість замість акумуляторів випускає лабораторне джерело живлення ЛДЖ) замкнений каліброваною дротиною AB з великим опором, натягнутою вздовж лінійки з рівномірною шкалою (реохорд).

Калібрована дротинона – це така, яка має однаковий переріз уздовж усієї дротинони, тому спад потенціалу (напруги) на будь-якому її відрізку AC відноситься до загального спаду потенціалу на

дротині AB , як довжина AC до довжини AB :

$$\frac{E_{AC}}{E_{AB}} = \frac{AC}{AB}$$

Бічне коло складається з елемента, величини електрорушійної сили (е.р.с.), якого E_x треба виміряти, і гальванометра G , який фіксує електричний струм у бічному колі. Бічне коло закінчується рухомим контактом, що легко пересувається вздовж дротини AB .

Вимірювання електрорушійної сили зводиться до того, що рухомий контакт пересувають і знаходять його положення (точку компенсації), наприклад точку Q , за яким гальванометр зафіксує відсутність струму в бічному колі. У момент компенсації електрорушійна сила E_x дорівнює спаду потенціалу акумулятора (або ЛДЖ) на відрізьку дротини AC ; воно дорівнює $E_{ак} \cdot \frac{AC}{AB}$. Таким чином:

$$E_x = E_{ак} \cdot \frac{AC}{AB}$$

Як відомо з курсу фізики, електрорушійна сила акумулятора під час роботи поступово зменшується, тому її перевіряють, порівнюючи з еталонним джерелом електрики (елементом Вестона). За допомогою перемикача у вимірювальне коло вмикають або елемент з невідомою е.р.с. (E_x), або елемент Вестона (E_n), електрорушійна сила якого є сталою величиною. При вимірюванні спочатку вмикають елемент Вестона і знаходять точку компенсації D , потім перемикачем вмикають у коло елемент з е.р.с. E_x і знову знаходять точку компенсації C . Величину E_x обчислюють за рівнянням:

$$E_x = E_n \cdot \frac{AC}{AD}$$

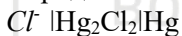
Таким чином, на практиці е.р.с. акумулятора не обчислюють.

Отже, для обчислення потенціалу індикаторного електрода необхідно виміряти різницю потенціалів (е.р.с.) елемента, складеного з даного індикаторного електрода та стандартного електрода (електрода порівняння).

Електроди порівняння. Величини потенціалів електродів порівняння відомі. Це дає змогу застосовувати їх в абсолютній потенціометрії, коли необхідно визначати абсолютну величину потенціалу індикаторного електрода, а не тільки зміну цієї величини в процесі титрування. Найчастіше використовують такі

стандартні електроди: каломельний та хлорно-срібний.

Каломельний електрод – це посудина, на дні якої є шар добре очищеної ртуті завтовшки 4-5 см, вкритий шаром каломельної пасти (Hg_2Cl_2). Зверху паста вкрита шаром кристалічного хлориду калію та його насиченим розчином. Струм від ртуті відводиться за допомогою платинової дротини, впаяної в скляну трубку. Схематично каломельний електрод можна записати так:



Потенціал каломельного електрода залежить лише від концентрації йонів Хлору, яка залишається сталою.

Хлорно-срібний електрод – це срібний дріт, вкритий шаром хлориду аргентуму (він добре проводить електричний струм), занурений у насичений розчин хлориду калію. Хлорно-срібні електроди входять у деякі комплекти вимірювальних приладів.

Індикаторні електроди. Вимоги до індикаторних електродів можуть бути різними залежно від того, де вони використовуються в абсолютній потенціометрії чи в потенціометричному титруванні. В обох випадках індикаторні електроди повинні бути оборотними, тобто їхній потенціал повинен змінюватися із зміною концентрації йонів металу в розчині відповідно до рівняння Нернста. Індикаторні електроди повинні бути хімічно стійкими по відношенню до речовин, які містяться у розчині. У методах кислотно-основного титрування необхідно вимірювати концентрацію гідроген-іонів розчину. Для цього найчастіше користуються водневим, хінгідронним, скляним електродами.

Водневий електрод – це платинова пластинка, вкрита електролітичною губчастою платиною, яка насичена воднем. Під час занурення такого електрода у розчин з певною концентрацією гідроген-іонів між воднем, адсорбованим губчастою платиною, і йонами Гідрогену у розчині встановлюється рівновага, а потенціал електрода визначається рівнянням:

$$E_x = E_0 + 0,058 \lg[H^+],$$

де E_0 – потенціал нормального водневого електрода.

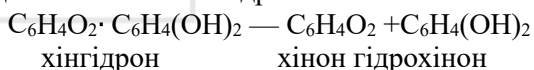
Нормальним або стандартним водневим електродом називається водневий електрод, у якому платиновий провідник насичений воднем під тиском 101 кПа, занурений у розчин з концентрацією йонів Гідрогену 1 моль/л за температури 25° С.

Нормальний потенціал водневого електрода прийнято вважати

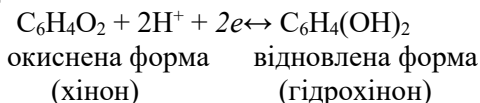
рівним нулю, тому $E_x = 0,058 \lg[\text{H}^+]$. Звідси $\text{pH} = E_x/0,058$.

Водневим електродом можна вимірювати концентрацію йонів Гідрогену у широких межах: у кислих і лужних розчинах. Але водневий електрод має істотні недоліки в роботі: треба мати джерело водню, який необхідно старанно очищати, підтримувати його тиск, не можна використовувати у розчинах, що містять сильні окисники або відновники.

Хінгідронний електрод – це скляна посудина з платиновим електродом, зануреним у насичений розчин хінгідрону. Хінгідрон – малорозчинна молекулярна сполука хінону і гідрохінону, яка у розчині розпадається на хінон і гідрохінон:



При вмиканні хінгідронного електрода в коло з будь-яким електродом порівняння, наприклад каломельним, на ньому відбувається реакція:



Потенціал такого електрода визначається рівнянням:

$$E_{\text{хг.}} = E_0 + \frac{0,058}{2} \cdot \lg \frac{[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2][\text{H}^+]^2}{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]}$$

У розчині гідрохінону концентрації хінону і гідрохінону однакові, ось чому:

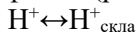
$$E_{\text{хг.}} = E_0 + \frac{0,058}{2} \cdot \lg[\text{H}^+]^2 = E_0 + 0,058 \lg[\text{H}^+], \text{ зідси}$$

$$\text{pH} = \frac{E_0 - E_{\text{хг.}}}{0,058}$$

Таким чином, вимірюючи потенціал хінгідронного електрода, можна легко обчислити рН або концентрацію йонів Гідрогену розчину. Величина нормального хінгідронного електрода E_0 дорівнює +0,704 В.

В останні роки почали широко використовувати *скляний електрод*, що являє собою кульку з дуже тонкого спеціального скла, в яку наливають електропровідний розчин. У цей розчин занурюють срібну дротину, на поверхню якої наносять хлорид аргентуму. Теорія скляного електрода дуже складна, тому обмежимося лише окремими даними. Електродна реакція в ньому полягає в обміні

йонами Гідрогену між рідкою фазою (рН якої вимірюється) і склом:



Потенціал скляного електрода перебуває у певній залежності від концентрації йонів Гідрогену, що дає змогу використовувати його для вимірювання рН.

Промисловість випускає велику кількість приладів для вимірювання потенціалів електродів компенсаційним методом. Це високоомні потенціометри постійного струму ППТВ, Р-307 та інші, лампові потенціометри ЛП-5, ЛП- 58, ЛПУ-01, до яких додається інструкція щодо використання. Під час користування потенціометром ЛП-58 спеціальним перемикачем можна включити прилад для вимірювання різниці потенціалів в мілівольтах або в одиницях рН. Потенціометр (рН-метр) ЛПУ-1 використовується головним чином для вимірювання рН розчинів із скляним електродом.

4.2.1.1. Йонімір універсальний ЕВ-74, будова, принцип дії, порядок вимірювання

Призначення: для визначення в комплекті з йоноселективними електродами активності одно- і двохвалентних аніонів і катіонів (величини рХ) у водних розчинах, а також для вимірювання окисно-відновних потенціалів (величини Eh) в цих розчинах. Йонімір також використовують як високоомний мілівольтмер. При роботі з блоком автоматичного титрування прилад може використовуватись для масового однотипного титрування.

Будова та принцип дії: для вимірювання одно- і двохвалентних йонів в розчинах використовується електродна система з йоноселективними електродами і перетворювач. Електрорушійна сила (ЕРС) електродної системи залежить від активності відповідних йонів в розчині. Значення рХ аналізуючого розчину визначається вимірюванням ЕРС системи за допомогою перетворювача, шкала якого градуйована в одиницях рХ.

Робота йоніміру базується на перетворенні ЕРС електродної системи в постійний струм, пропорційний вимірюваній величині. Це перетворення відбувається за допомогою високоомного перетворювача автокомпенсаційного типу.

Йонімір складається з перетворювача та підставки, призначеної для кріплення електродів і встановлення посуду з аналізуючим

розчином.

Перетворювач: на передній панелі розміщені органи оперативного управління і показуючий прилад.

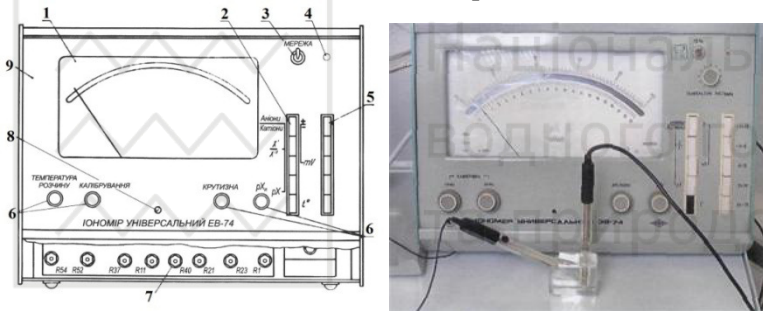


Рис. 4.18. Перетворювач (вид зсередини)

- 1 – показуючий прилад; 2- кнопки вибору роду робіт; 3 – вимикач мережі;
- 4 – індикатор; 5 – кнопки вибору діапазону вимірювання;
- 6 – ручка оперативного управління; 7 – вісь змінних резисторів заводської наладки; 8 – коректор нуля; 9 – лицьова панель

Органи заводської наладки та регуляції розміщені під передньою панеллю. На шкалі показуючого приладу є наступні оцифровки: «-1-19» для вимірювання на широкому діапазоні і «0-5» для вимірювання на вузькому діапазоні (покази приладу сумують із значенням що відповідає початку діапазону).

Для зручності діапазон «-1-4» має свою оцифровку. Для встановлення температури розчину є оцифровка «0-100». До органів оперативного управління відносяться: тумблер «мережа» і «температура розчину», ручки перемінних резисторів «калібровка», «крутизна», «рХ_н» 5 кнопок вибору виду роботи: «аніони/катіони (+/-)», «X₁/X₂», «mV», «рХ»; 5 кнопок вибору діапазону вимірювання; коректор показуючого приладу. Кнопка «Катіони/аніони» призначення для вимірювання активності аніонів або позитивних потенціалів у відтиснутому і катіонів або негативних потенціалів у натиснутому положеннях.

Кнопка «X₁/X₂» – для вимірювання активності одно- і двохвалентних йонів відповідно до відтиснутого або натиснутого положень. Кнопка «mV», «рХ», «t°» дозволяють вмикати прилад в режим мілівольметра або встановлення температури розчину при ручній термокомпенсації. При налагодженні ручками, виведеними на передню панель потрібно враховувати, що в приладі використані потенціометри з високою вирішальною здатністю, які мають зони

плавної і грубої регуляції. Резистори «калібровка», «крутизна», «рХ_n» служать для оперативної наладки приладу на дану електродну систему. Органи заводської наладки закриті опломбованою планкою. Елементи зовнішніх сполучень розміщені на задній панелі: зажим заземлення, мережевий шнур, тримач запобіжника, перемикач, гніздо для підключення вимірювального електроду «вим» та допоміжного «доп».

Підставка складається з основи, на якій є труба з двома кронштейнами, що регулюються за висотою (рис.4.19).

На одному з кронштейнів кріпляться тримачі електродів, останній служить кришкою термостатуючої комірки.

На другому, рухомому по вертикальній осі кронштейні, кріпиться столик, котрий легко відводиться в сторону, при необхідності замінити стаканчик з розчином.

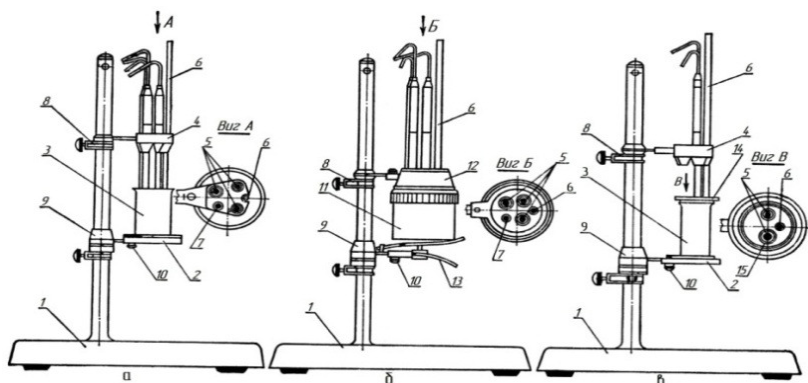


Рис. 4.19. Підставка зібрана (робоче положення)

а – вимірювання в стакані; *б* – вимірювання в термостатуючій комірці;
в – мікрОВимірювання; 1 – підставка; 2 – столик поворотний; 3 – стакан з розчином; 4,12 – тримач; 5 – електроди; 6 – термометр; 7 – автоматичний термокомпенсатор; 8,9 – кронштейн; 10 – живильний гвинт; 11 – термостатуюча комірка; 13 – упор; 14 – кришка; 15 – електролітичний ключ

Індикаторний електрод – ще називається робочим – повинен бути чутливим до йонів які є в розчині; потенціал, який виникає на ньому залежить від концентрації цих йонів. До індикаторних електродів відноситься скляний електрод, який складається із скляної трубки на кінці якого міститься скляна кулька виготовлена з літєвого або натрієвого скла. Електрод заповнений

децинормальним розчином HCl , в цей розчин занурена платинова дротина. Перед початком роботи новий електрод необхідно занурити в децинормальний розчин HCl та витримувати 24 години, після цього електрод підключити до приладу.

Стандартний електрод – це електрод порівняння – повинен бути нечутливим до йонів, які знаходяться у розчині, потенціал його сталий і не залежить від розчину. До стандартних електродів відносять хлорсрібний електрод. Цей електрод складається із скляної трубки, в середині якої знаходиться платинова дротина. Цей електрод заповнюють насиченим розчином калій хлориду. Контакт електроду з розчином здійснюється через мостик з азбестової нитки.

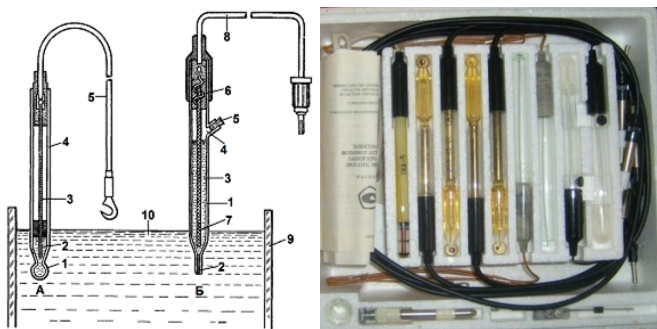


Рис. 4.20. Електроди:

- A* – індикаторний (скляний) електрод: 1 – куля із йонселективного скла;
 2 – розчин $0,1 \text{ M HCl}$; 3 – платинова дротина; 4 – скляний корпус;
 5 – вивідний контакт індикаторного електрода; *B* – електрод порівняння
 (хлорсрібний): 1 – скляний корпус; 2, 7 – азбестова нитка;
 3 – насичений розчин KCl ; 4 – отвір для заливки KCl ; 5 – гумовий корок;
 6 – срібний дріт вкритий аргентум хлоридом; 8 – вивідний контакт електрода
 порівняння; 9 – стаканчик; 10 – досліджуваний розчин

Підготовка до роботи: перед початком роботи прилад та магнітну мішалку заземлюють. При необхідності встановлюють механічний 0 показуючого приладу. Перемикачі приладу встановлюються в положення « t° » та «-1-19», після чого прилад вмикають в мережу і прогрівають 30хв. В залежності від виду вимірювань вибирають необхідні електроди, попередньо підготовленні.

Порядок роботи

1. При експлуатації приладу для його калібрування застосовують

контрольні розчини. При вимірюванні рН застосовують буферні розчини.

2. Перед зануренням в розчин електроди потрібно промити дистильованою водою та протерти фільтром (промокнути).

3. Ручна термокомпенсація використовується за постійної температури розчинів. Автоматична – за змінної температури розчинів. При наладці та в процесі вимірювання необхідно використовувати той самий вид термокомпенсації.

4. У всіх випадках, коли вимірювання не проводиться, повинна бути натиснута кнопка «t°», при цьому перемикач «термокомпенсатор» повинен знаходитися в положенні «авт.» або положенні «ручн.».

5. Відлік показів необхідно проводити після встановлення, час котрого залежить від буферної ємності розчинів. Час встановлення показів не перевищує 3хв, в деяких розчинах може досягати 10хв. При використанні автотермокомпенсатора результат зміни не раніше ніж через 3хв.

6. Температурна компенсація діє на всіх діапазонах вимірювання рХ. Для встановлення температури розчинів при ручній компенсації необхідно:

– перемикач «термокомпенсатор» встановити в положення «ручн.»

– натиснути кнопку одного з діапазонів вимірювання, крім «-1-19»;

– натиснути кнопку «t°» і ручкою «температура розчину» встановлюють стрілку плазуючого приладу на значення по шкалі «0-100» відповідно до виміряної температури розчину.

Налагодження приладу для вимірювання рН

Перед вимірюванням рН йонімір повинен бути налагоджений на дану електродну систему.

Для налагодження потрібно 2 розчини: контрольний розчин А з мінімально можливим значенням рХ (1,68) та контрольний розчин В з максимально можливим значенням рХ (9,18).

Налагодження проводять в такій послідовності:

1. Перемикач роду термокомпенсації повинен знаходитись в положенні «ручн.». Температурна компенсація в даному випадку не здійснюється, а ручка «температура розчину» може бути використана для додаткового розширення меж регулювання

резистора «крутизна». Тому ручка «температура розчину» встановлюється в крайнє ліве положення. Аналогічно в крайнє ліве положення встановлюється ручка «рХ_и».

2. Занурюють електроди в розчин *A* і ручкою «калібровка» встановлюють стрілку показуючого приладу на «1,68» на діапазоні «-1-4».

3. Після промивання електродів та видалення води їх занурюють в розчин *B* і ручкою «крутизна» встановлюють стрілку показуючого приладу на відмітку, що відповідає різниці значень рХ розчинів *B* і *A* (7,5) на відповідному діапазоні. Якщо межі регулювання ручкою «крутизна» недостатньо, тоді використовують ручку «температура розчину».

4. Ручкою «калібровка» встановлюють стрілку показуючого приладу на значення, що відповідає рХ розчину *B* «9,18».

Примітка: Налагодження за розчинами *A* і *B* можна проводити методом послідовних наближень, встановлюючи послідовно декілька разів спочатку ручкою «калібровка» значення рХ розчину *A*, а потім ручкою «крутизна» значення рХ розчину *B*.

Вимірювання ОВ потенціалу Eh:

1. занурити електроди в стаканчик з розчином;
2. натиснути «-» або відтиснути «+» в залежності від полярності вимірювальної напруги;
3. Після встановлення показів зняти відлік.

Вимірювання рН розчинів:

1. Вимірювання рН проводимо після налагодження йономіра. Електроди повинні бути ретельно вимиті від залишків контрольного розчину дистильованою водою та висушені фільтрувальним папером.

При вимірюваннях електродами з нормованими значеннями рХ_и і Е_и при ручній термокомпенсації необхідно ручкою «температура розчину» встановити виміряне значення температури розчину.

2. При вимірюванні рН необхідно натиснути кнопку «аніони/катиони», «рХ» та потрібний діапазон вимірювання, а кнопку «Х₁/Х₂» залишити відтисненою, що буде відповідати вимірюванню активності одновалентних катіонів.

3. При роботі з приладом відлік показів на діапазоні «-1-4» та «-1-19» рХ потрібно брати із шкали показів приладу йономіру з відповідною цифровою.

4. При роботі на інших діапазонах потрібно користуватися шкалою «0-5», показ якої необхідно сумувати із значення нижнього рівня вибраного діапазону вимірювання.

4.2.1.2. Нітратомір Н-401 будова, принцип дії, порядок вимірювання

Опис та робота приладу

1. Призначення приладу

Прилад призначений для вимірювання показника концентрації нітратів (p_{CNO_3}), електрорушійної сили електрохімічної комірки (ЕРС), масової частки (масової концентрації) нітратів у воді та рідких пробах, підготовлених згідно з методиками виконання вимірювань, а також індикації температури навколишнього повітря (далі – температури). Прилад може застосовуватись для вимірювання вмісту нітратів у різних галузях.

2. Умови експлуатації

Прилад повинен експлуатуватися за таких умов:

- температура навколишнього повітря – від 5°C до 40°C ;
- відносна вологість навколишнього повітря – до 80 %;
- напруга джерела живлення постійного струму – від 8 до 10 В;

- температура проби – від 5°C до 50°C .

3. Основні параметри та розміри:

- діапазон вимірювань показника концентрації нітратів p_{CNO_3} – від 0,3 до 4,3.
- діапазон вимірювань ЕРС – від 1 мВ до 500 мВ.
- діапазон показів температури навколишнього повітря – від 5°C до 40°C .
- діапазон вимірювань масової частки нітратів – від 18 мг/кг до 65535 мг/кг.
- діапазон вимірювань масової концентрації нітратів від 3 мг/дм³



до 31000 мг/дм³.

- ціна найменшого розряду табло при вимірюванні ЕРС – 0,5 мВ.
- ціна найменшого розряду табло в режимі показів температури – 0,1° С.
- ціна найменшого розряду табло в режимі показів р_{С_{NO₃}} – 0,01.
- ціна найменшого розряду табло при вимірюванні масової частки і масової концентрації нітратів на інтервалі діапазону вимірювань:
 - від 18 мг/кг до 6200 мг/кг – 0,1 мг/кг;
 - від 6200 мг/кг до 65500 мг/кг – 1 мг/кг;
 - від 3 мг/дм³ до 6200 мг/дм³ – 0,1 мг/дм³;
 - від 6200 мг/дм³ до 31000 мг/дм³ – 1 мг/дм³.
- маса вимірювального перетворювача (ВП) – не більше 0,3 кг.
- лінійні розміри ВП – не більше 200 мм × 105 мм × 60 мм.
- прилад оснащений автономним джерелом постійного струму напругою 9 В. Сила струму споживання – не більше 0,01 А.

4. Характеристики:

- границі допустимої абсолютної похибки вимірювань р_{С_{NO₃}} – ±0,05.
- границі допустимої абсолютної похибки вимірювань ЕРС – ±1,0 мВ.
- границі допустимої відносної похибки вимірювань масової частки нітратів та масової концентрації нітратів в атестованих зразках – ±10%.
- час установлення робочого режиму – не більше 1хв.
- час неперервної роботи – 8год.
- прилад автоматично розрізняє у процесі градування номінальне значення показника концентрації (активності) р_{С_{NO₃}} атестованих зразків – 4,00 (4,01); 3,00 (3,02); 2,00 (2,05).
- прилад відповідає своїм характеристикам, якщо температура проби не відрізняється від температури градування більше ніж на ± 1° С.
- прилад у транспортній тарі витримує без пошкодження дію:
 - температури навколишнього середовища від мінус 10° С до 50° С;
 - відносної вологості до 98% за температури 35° С;
 - транспортного трясіння з прискоренням 30 м/с² і частотою від 80 до 120 ударів за хвилину.

– прилад відповідає вимогам щодо електромагнітної сумісності (ЕМС) за критеріями якості згідно з ДСТУ ІЕС 61326-1.

– рівень емісії радіозавад, що створює прилад, не перевищує норм згідно з ГОСТ 29216 для обладнання класу В.

– прилад стійкий до дії електростатичних розрядів напругою 4 кВ при контактному розряді, і 8 кВ при повітряному розряді.

– прилад стійкий до дії наносекундних імпульсних завад з амплітудним значенням напруги 1 кВ, що діють на кола живлення, а також на входні та вихідні кола і схему керування з амплітудним значенням напруги 0,5 кВ згідно з ГОСТ 29156 за критерієм А якості роботи.

– прилад стійкий до дії мікросекундних імпульсних завад з амплітудним значенням напруги 0,5 кВ, що прикладені між двома лініями живлення, а також між лінією живлення та заземленням з амплітудним значенням напруги 1 кВ відповідно до ГОСТ 30374 за критерієм А якості роботи.

– прилад стійкий до дії зовнішніх електромагнітних полів з напруженістю поля 3 В/м відповідно до ГОСТ 30375 за критерієм А якості роботи.

– прилад стійкий до зниження амплітуди напруги живлення до значення не меншого за 70% від номінального протягом 25 періодів дії напруги, а також до зниження амплітуди напруги живлення до значення меншого за 5% від номінального на протязі дії одного періоду напруги, а також до підвищення амплітуди напруги живлення до значення не більшого за 120% від номінального протягом 25 періодів дії напруги у відповідності до ГОСТ 30376 за критерієм А якості роботи.

– середнє напрацювання на відмову ВП – не менше 4000 год. Критерій відмови - невідповідність приладу вимогам 1.3.1, 1.3.2 ТУ.

– повний середній строк служби ВП – не менше 6 років. Критерій граничного стану – економічна недоцільність відновлення працездатності ВП ремонтом.

5. Принцип дії та побудова

В основу роботи приладу покладений принцип прямого потенціометричного вимірювання ρNO_3^- у водному розчині.

Прилад складається з вимірювального перетворювача (ВП) та двох електродів – вимірювального (іонселективного) та допоміжного. Електроди та водний розчин нітратів утворюють

електрохімічну комірку, ЕРС якої вимірює ВП.

ВП працює з електрохімічною коміркою, ЕРС якої відповідає рівнянню:

$$e = E + S \cdot p_{cNO_3}$$

де e – ЕРС електрохімічної комірки, мВ;

E – ЕРС електрохімічної комірки, коли $p_{cNO_3^-} = 0$, мВ;

S – нахил електродної характеристики (далі – крутизна), мВ/ $p_{cNO_3^-}$;


$p_{cNO_3^-} = -lgcNO_3^-$ – показник молярної концентрації нітратів;

cNO_3^- – молярна концентрація нітратів.

Управління приладом здійснюють за допомогою кнопок (Рис. 4.21). Призначення кнопок згідно з табл. 4.4.

Таблиця 4.4

Призначення кнопок приладу

Позначення кнопок	Призначення кнопок
 (у тексті – ВКЛ/ВИКЛ)	Увімкнути/Вимкнути живлення ВП
 (у тексті – РЕЖИМ)	Завдання ВП одного з режимів роботи: – градування; – вимірювання показника концентрації; – Вимірювання масової частки нітратів чи масової концентрації нітратів
 (у тексті – ПУСК)	Увімкнути процес вимірювання
 (у тексті – ПІДСВІЧУВАННЯ)	Увімкнути/Вимкнути підсвічування табло ВП

Масову частку нітратів w_{NO_3} , мг/кг та масову концентрацію $\rho_{NO_3} = \text{мг/дм}^3$, розраховують за формулами:

$$w_{NO_3} = \frac{1000 \cdot B}{10^{p_{cNO_3^-}}}$$

$$\rho_{NO_3} = \frac{1000 \cdot M}{10^{p_{cNO_3^-}}}$$

де B – коефіцієнт, який визначають у методиці вимірювань нітратів;

M – молярна маса нітратів, г/моль.

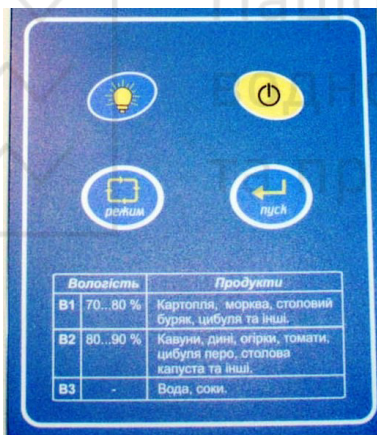


Рис. 4.21. Органи управління приладу

На задній панелі ВП розташовані місця підключення зовнішніх пристроїв, маркування яких приведене у дужках:

- вимірювального електрода (ЕВ);
- допоміжного електрода (ЕД);
- живлення («9 В»).

Знизу корпусу ВП знаходиться відсік для батареї типу «Крона».

На табло відображаються результати вимірювань та функціональні повідомлення.

Використання за призначенням

1. Підготовка приладу до використання

При підготовці та використанні приладу за призначенням необхідно дотримуватись чинних «Правил технічної експлуатації установок споживачів» (ПТЕ) та «Правил безпечної експлуатації електроустановок споживачів» (ДНАОП 0.00-1.21-98).

Перевірити цілісність та повноту комплекту постачання.

Витримати прилад не менше 8 год у робочих умовах, якщо він зберігався або транспортувався за умов низьких температур.

Підготувати електроди до вимірювань. Готують кожен електрод до роботи та зберігають між вимірюваннями згідно з вимогами, що приведені у паспорті на електрод.

Підключити батарейне живлення або блок живлення. Якщо на табло з'явиться будь-яке повідомлення, то натиснути кнопку ВКЛ/ВИКЛ.

Підключити вимірювальний електрод до роз'ємного з'єднання ЕВ, а електрод допоміжний (скляний) – до роз'ємного з'єднання ЕД.

Перевірити готовність електродів до роботи за наступною методикою:

- занурити електроди у стандартний зразок масової концентрації нітратів або атестований зразок масової концентрації нітратів (далі – стандартний зразок) із показником молярної концентрації (далі – $p_{C_{NO_3}}$) $p_{C_{NO_3}} = 2$;

- натискувати кнопку РЕЖИМ до появи на табло режиму вимірювання ЕРС;

- натиснути кнопку ПУСК. На табло з'явиться значення потенціалу електроду, який повинен відповідати нормованому в паспорті на вимірювальний електрод значенню. Якщо виміряне значення ЕРС не відповідає паспортним, необхідно повторити підготовку електродів.

Виключити ВП, щоб покинути режим перевірки готовності електродів до роботи.

Виконати градуювання приладу згідно з пунктом 2.

2. Градуювання приладу

Градуювання приладу виконувати за двома стандартними зразками з $p_{C_{NO_3}} = 4$ та $p_{C_{NO_3}} = 2$. Методика приготування стандартних зразків приведена у додатку А.

Увімкнути прилад. Натискати кнопку РЕЖИМ поки на табло не з'явиться повідомлення ГРАДУЮВАННЯ.

Натиснути кнопку ПУСК. Після появи повідомлення «Електроди ↓ в С31» занурити електроди у стандартний зразок із $p_{C_{NO_3}} = 4$ і натиснути кнопку ПУСК. По закінченню відліку часу вимірювань з'явиться повідомлення «С31: 4,00?». Якщо замість «4,00» висвітлиться інше значення - натискати кнопку РЕЖИМ до появи на табло «4,00» і натиснути кнопку ПУСК. На табло з'явиться повідомлення «Електроди ↓ в С32»

Вийняти електроди з першого стандартного зразка, відмити їх та висушити фільтрувальним папером і занурити у другий стандартний зразок із $p_{C_{NO_3}} = 2$, натиснути кнопку ПУСК. По

закінченню відліку часу вимірювань з'явиться повідомлення «С32: 2,00?». Якщо замість «2,00» висвітяться інше значення – натискати кнопку РЕЖИМ до появи на табло «2,00» і натиснути кнопку ПУСК.

На табло з'явиться значення крутизни (S), яке повинно відповідати нормованим у паспорті на вимірювальний електрод значенням.

Вийняти електроди з С32, відмити їх дистильованою водою та висушити фільтрувальним папером. Натиснути кнопку ПУСК, щоб вийти з режиму роботи ГРАДУЮВАННЯ.

Примітки: 1) при градуванні та вимірюванні p_{CNO_3} концентрації на табло висвітлюються значення ЕРС, час вимірювання та температура навколишнього повітря;

2) якщо при градуванні та вимірюванні застосовуються стандартні зразки та проби без застосування алюмокалієвих квасків, то значення p_{CNO_3} стандартних зразків будуть 4,01; 3,02; 2,05.

3. Вимірювання показника концентрації p_{CNO_3}

Натискати кнопку РЕЖИМ до появи на табло - p_{NO_3} .

Занурити електроди в підготовлену пробу чи воду (сік, коктейль, стандартний зразок). Натиснути кнопку ПУСК.

Щоб виконати ще одне вимірювання p_{CNO_3} досліджуваної проби натиснути двічі кнопку ПУСК, щоб вийти з режиму вимірювання показника концентрації p_{CNO_3} – натиснути кнопку ПУСК один раз.

Вимірювання масової частки нітратів (масової концентрації нітратів). Натискати кнопку РЕЖИМ поки не з'явиться на табло повідомлення – КОНЦЕНТРАЦІЯ.

Натиснути кнопку ПУСК. Вибрати кнопкою РЕЖИМ ознаку вологості продукту, з якого виготовлена проба – «В1», «В2», «В3».

«В1» означає, що вимірювання виконують у пробі з продукту, що містить до 80% води.

«В2» означає, що вимірювання виконують у пробі з продукту, що містить до 90% води.

«В3» означає, що вимірювання виконують у пробі води, соку чи коктейлю (до 100% води).

Занурити електроди в пробу й натиснути кнопку ПУСК. По закінченню вимірювання на табло з'явиться значення концентрації, мг/кг (мг/дм³).

Натиснути кнопку ПУСК, щоб закінчити вимірювання.

4.2.1.3. Практичне використання визначень методом потенціометрії

1. Визначення рН розчину і молярної концентрації гідроген(1+)-йонів прямою потенціометрією

Робота 1. Приготувати серію стандартних розчинів натрій гідроксиду і кожної з кислот (HCl і CH_3COOH).

Хід роботи

Піпеткою по $10,00 \text{ см}^3$ кожного зі стандартних $0,1000 \text{ M}$ розчинів NaOH , HCl і CH_3COOH переносять у мірні колби місткістю $100,00 \text{ см}^3$, доводять дистильованою водою до риски, закривають і добре перемішують. Наступне розведення кожного розчину проводять з $10,00 \text{ см}^3$ попередньо розведеного розчину. Отже, одержують $0,01 \text{ M}$ і $0,001 \text{ M}$ розчини NaOH , HCl і CH_3COOH .

Робота 2. Визначити рН приготовлених стандартних розчинів NaOH , HCl і CH_3COOH .

Хід роботи

Вихідні і приготовлені розчини по чергово заливають у хімічний стаканчик місткістю 50 см^3 , у який занурюють скляний допоміжний електрод. Об'єм розчину беруть такий, щоб кулька скляного електрода занурилась у розчин. Включають прилад на вимірювання в діапазоні рН - 1-19, визначають покази приладу за нижньою шкалою рН-метра. Потім перемикають прилад на більш вузький діапазон у відповідності з виміряним за шкалою грубого (приблизного) відліку і через 1-2хв, коли стрілка приладу прийме стійке положення, роблять відлік за верхньою шкалою. До початкового значення рН для цього діапазону додають покази приладу за верхньою шкалою. Показання приладу записують в одиницях рН у формі таблиці:

рН	$a(\text{H}^+)$, моль/дм ³

За значенням рН розраховують активну молярну концентрацію гідроген(1+)-йонів. Будують графік залежності рН від концентрації кислоти і основи. Встановлюють вплив природи електроліту та його ступеня дисоціації на величину рН.

Робота 3. Приготувати буферну суміш ацетатна (етанова) кислота – натрій гідроксид.

Хід роботи

Змішують 10 см³ 0,1000 М розчину CH₃COOH і 5 см 0,1000 М розчину NaOH.

Робота 4. Виміряти рН приготовленої буферної суміші.

Робота 5. Перевірити буферну дію приготовленої буферної суміші.

Хід роботи

До приготовленої буферної суміші додають 1—2 см 0,1 М розчину HCl чи NaOH і вимірюють рН.

2. Аналіз суміші тригідроген тетраоксофосфату і натрій дигідрогентетраоксофосфату методом потенціометричного кислотно-основного титрування

Метод ґрунтується на послідовній нейтралізації H₃PO₄ ступенями (два стрибки потенціалу на кривій титрування (Рис. 4.22), NaH₂PO₄, присутній у суміші, нейтралізується разом з продуктом нейтралізації H₃PO₄, який утворюється за першим ступенем кислотно-основної реакції – NaH₂PO₄.

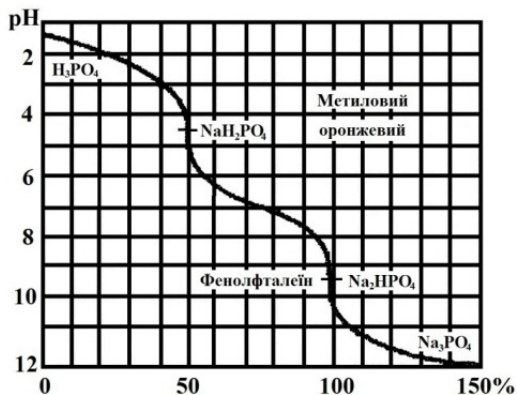
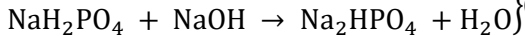
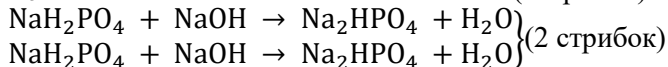
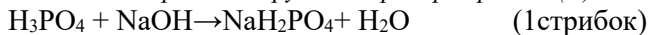


Рис. 4.22. Крива титрування ортофосфатної(V) кислоти



Реактиви і прилади: стандартний 0,1000 М розчин NaOH, суміш 0,01 М розчинів H₃PO₄ і NaH₂PO₄, яку аналізують, пристрій для потенціометричного титрування, скляний індикаторний електрод, насичений аргентум хлоридний електрод порівняння,

мірні колби місткістю 50 см³, піпетка на 10 см³.

Робота 1. Приготувати суміш розчинів H₃PO₄ і NaH₂PO₄.

Хід роботи

Суміш розчинів H₃PO₄ і NaH₂PO₄, яку аналізують, поміщають у мірну колбу місткістю 50,0 см³, доливають дистильованої води до риски, щільно закривають пробкою і старанно перемішують.

Робота 2. Провести орієнтовне потенціометричне титрування суміші розчинів H₃PO₄ і NaH₂PO₄.

Хід роботи

У хімічний стаканчик місткістю 50 см³ переносять піпеткою 10,00 см³ аналізованої суміші H₃PO₄ і NaH₂PO₄, додають 5 см³ дистильованої води, занурюють електроди, включають електромагнітну мішалку і титрують із бюретки стандартним 0,1000 М розчином NaOH. Оскільки перше титрування орієнтовне, то титрант додають порціями по 3-4 краплі, чекають доки встановляться покази приладу і записують результати зміни е.р.с. (електрорушійної сили) після кожного доливання титранту.

Робота 3. Провести точне титрування суміші розчинів H₃PO₄ і NaH₂PO₄.

Хід роботи

При виконанні точного титрування такого ж об'єму аналізованої суміші H₃PO₄ і NaH₂PO₄, титрант додають порціями 3-4 краплі до об'єму на 0,5-0,6 см³ меншого, ніж це відповідає об'єму титранту в ТЕ при проведенні орієнтовного титрування, після чого титрант додають краплями. При досягненні першого стрибка потенціалу титрування продовжують до одержування другого стрибка, а потім до незначної зміни е.р.с.

Робота 4. Визначити кінцеву точку титрування суміші H₃PO₄ і NaH₂PO₄.

Хід роботи

За даними титрування будують диференціальну криву титрування $\Delta E/\Delta V - V$ см³. Два максимуми на кривій відповідають кінцевим точкам титрування.

Робота 5. Розрахувати вміст (у г) H₃PO₄ і NaH₂PO₄ у суміші.

Хід роботи

Масу кожної речовини розраховують за тими формулами, які використовують у титриметричному аналізі при обчисленні вмісту (у г) речовини у зразку, який аналізують.

При обчисленні вмісту (у г) H_3PO_4 використовують об'єм 0,1000 М розчину NaOH, який витрачається, на титрування за першим стрибком кривої $-V_1(NaOH)$, а при визначенні вмісту (у г) NaH_2PO_4 – різницю об'ємів між другим і першим стрибками титрування $-V_3(NaOH)$:

$$V_2(NaOH) - V_1(NaOH) = V_3(NaOH),$$

$$m_{(H_3PO_4)} = \frac{M_{(H_3PO_4)} \cdot C_{екв(NaOH)} \cdot V_1(NaOH) \cdot V_{к(суміші)}}{100 \cdot V_{п(суміші)}},$$

$$m_{(NaH_2PO_4)} = \frac{M_{(NaH_2PO_4)} \cdot C_{екв(NaOH)} \cdot V_3(NaOH) \cdot V_{к(суміші)}}{100 \cdot V_{п(суміші)}}$$

3. Вимірювання масової концентрації або масової частки нітратів у продуктах рослинного походження

Суть методу зводиться до того, що нітрати екстрагуються з рослинної продукції 1% розчином алюмокалієвих квасків із наступним вимірюванням масової частки або прямим вимірюванням масової концентрації нітратів нітратоміром у воді, соках, коктейлях.

Цей метод використовують у випадку, коли вміст хлоридів у пробі менший за вміст нітратів більш ніж у 50 разів. У зв'язку з цим не можна використовувати цей метод для вимірювання концентрації нітратів у солоних огірках, солоних помідорах і т. і.

Найменше значення масової концентрації та масової частки, що визначається за допомогою приладу, 3 мг/дм³ і 18 мг/кг відповідно.

Підготовка до аналізу

1. Приготування розчину алюмокалієвих квасків із масовою часткою 1%

10 г алюмокалієвих квасків зважити з точністю до другого десяткового знаку, перенести у мірну колбу розміром 1000 см³, розчинити дистильованою водою і довести об'єм розчину водою до мітки.

Розчин зберігати у склянці з притертою пробкою не більше 1 року. При помутнінні або з'явленні осадку приготувати новий розчин.

2. Приготування розчину алюмокалієвих квасків із масовою часткою 1% для вимірювання вмісту нітратів у рослинах

сімейства хрестоцвітних (капуста, редис, редька і т. і.)

10 галюмокалієвих квасків зважити з точністю до другого десяткового знаку, перенести в мірну колбу розміром 1000 см³, розчинити дистильованою водою і додати у цю колбу 1,0 г калій перманганату. Потім додати 0,6 мл концентрованої сульфатної кислоти. Отриману суміш перемішати до розчинення всіх компонентів і долити дистильованою водою до мітки на колбі.

Розчин зберігати у склянці з притертою пробкою не більше 1 року. При помутнінні або появи осаду приготувати новий розчин.

3. *Приготування основного розчину калій нітрату з молярною концентрацією $c_{KNO_3} = 0,1$ моль/дм³ ($p_{c_{NO_3}} = 1$)*

10,11 г азотнокислого калію, висушеного за температури 100...105° С до постійної маси, розчинити в розчині алюмокалієвих квасків у мірній колбі розміром 1000 см³ і довести об'єм розчину до мітки.

Розчин зберігати у склянці з притертою пробкою не більше 1 року. При помутнінні або появи осаду приготувати новий розчин.

4. *Приготування стандартних зразків вмісту NO_3^- із відомою молярною концентрацією нітратів*

Стандартні зразки готують з основного розчину нітрату калію концентрації $c_{KNO_3} = 0,1$ моль/дм³. Для розбавлення використовують розчин алюмокалієвих квасків.

Розбавити розчин концентрації $c_{KNO_3} = 0,1$ моль/дм³ в 10 раз і приготувати розчин концентрації $c_{KNO_3} = 0,01$ моль/дм³ ($p_{c_{NO_3}} = 2$).

Розбавити розчин концентрації $c_{KNO_3} = 0,01$ моль/дм³ в 10 раз і приготувати розчин концентрації $c_{KNO_3} = 0,001$ моль/дм³ ($p_{c_{NO_3}} = 3$).

Аналогічним розбавленням приготувати розчин концентрації $c_{KNO_3} = 0,0001$ моль/дм³ ($p_{c_{NO_3}} = 4$).

Стандартні зразки на далі використовувати для градування приладу та контролю працездатності йоноселективного електрода.

5. *Підготовка нітрат-селективного та допоміжного хлорсрібного електродів до роботи*

Нітрат-селективний та допоміжний хлорсрібний електроди готують до роботи згідно з паспортами на них.

Між вимірюваннями нітратний електрод зберігають у розчині KNO_3 із $p_{c_{NO_3}} = 3$. Після закінчення роботи нітратний електрод зберігають у сухому стані з надітим ковпачком. Перед наступним використанням електрод на 10...15хв замочують у розчині KNO_3 із

$pc_{NO_3^-} = 2$. Якщо електрод зберігається в сухому стані більше двох тижнів, необхідно перед використанням підготувати електрод. Допоміжний хлорсрібний електрод зберігають у насиченому розчині KCl або в сухому стані.

Якщо опір допоміжного електрода завищений, що проявляється у нестійких показках приладу, то виконують 3 рази обробку електрода, яка зводиться до заглиблення електрода на 60...70 мм у дистильовану киплячу воду, на час до 15хв із подальшим зануренням у воду з кімнатною температурою.

Гумову пробку в корпусі хлорсрібного електрода відкривають на час вимірювання. При зберіганні електрода отвір закривають.

6. Підготовка приладу до роботи:

- виконати градування приладу;

- значення крутизни характеристики електрода, визначене під час градування, повинно відповідати значенню, що приведене в таблиці 4.4 для температури градування. Якщо отримане значення крутизни відрізняється від зазначеного більше ніж на:

–%, то перевірити правильність приготування стандартних зразків та готовність електродів до роботи;

– перед зануренням у пробу ретельно відмити електроди у дистильованій воді та промокнути фільтрувальним папером;

– виконати контрольні вимірювання $pc_{NO_3^-}$ у трьох стандартних зразках із показником $pc_{NO_3^-} = 4$, $pc_{NO_3^-} = 3$, $pc_{NO_3^-} = 2$. Електроди занурюють у розчин для вимірювання перед натисканням кнопки ПУСК. Прилад готовий до роботи, коли виміряні значення $pc_{NO_3^-}$ відрізняються від значень $pc_{NO_3^-}$ стандартного зразка не більш ніж на $\pm 0,02$;

– у випадку, коли ця вимога не виконується, задають більший час вимірювання і повторюють всі підготовчі операції спочатку;

– протягом дня, якщо температура досліджуваної проби або стандартного зразка відрізнялася від температури, за якої проводилось попереднє градування приладу більше ніж на $\pm 1^\circ C$, необхідно проводити градування приладу за нових умов.

7. Відбір і підготовка проб

Відбір проб проводять згідно нормативної документації.

8. Підготовка проб коренеплодів та клубне-плодів, кавунів, динь, огірків, томатів та іншої рослинної продукції (крім хрестоцвітних) до аналізу.

10 г подрібненої на тертушці рослинної продукції переносять у хімічний стакан об'ємом 100 см³, доливають 50 см³ розчину алюмокалієвих квасків, перемішують протягом трьох хвилин і вимірюють концентрацію нітрат йонів.

Таблиця 4.5
Залежність крутизни електродної характеристики від температури

t, °C	16	18	20	22	24	26	28
крутизна характеристики, мВ/рс _{NO₃}	54,2	54,6	55	55,4	55,8	56,2	56,6

9. Підготовка проб хрестоцвітих до аналізу

10 г подрібнених хрестоцвітих переносять у хімічний стакан об'ємом 100 см³, доливають 50 см³ розчину алюмокалієвих квасків, перемішують за допомогою магнітного перемішувача протягом 3...5хв і, не перестаючи перемішувати, добавляють по каплях 30% розчин пероксиду гідрогену (2...3 каплі) до знебарвлення суспензії і вимірюють концентрацію нітрат йонів.

10. Підготовка сушених овочів чи фруктів

9 г сушених овочів чи фруктів поміщають у плоскодонну чи конічну колбу, доливають 100 см³ розчину алюмокалієвих квасків, нагрівають на водяній бані до розм'якшення продукту (близько 5хв), охолоджують до кімнатної температури і струшують протягом 5хв.

Підготовка соків, коктейлів, води

Перший спосіб. Вимірювання виконують без розведення, добавляють 1 г алюмокалієвих квасків на 100 г продукту.

Другий спосіб. Вимірювання виконують безпосередньо без розведення і без додавання 1 г алюмокалієвих квасків на 100 г продукту. Але для цього виконують градування приладу за стандартними зразками, приготовленими без застосування алюмокалієвих квасків. Стандартні розчини готують на дистильованій воді по наведеній вище методиці. У цьому варіанті градування замість показника концентрації (рс_{NO₃}), що приймає значення 4,00; 3,00; 2,00 відповідно до молярної концентрації розчину, використовують показник, що відповідно мають значення 4,01; 3,02; 2,05.

Вимірювання масової частки (масової концентрації) нітратів
Натиснути кнопку РЕЖИМ поки не з'явиться на табло повідомлення – КОНЦЕНТРАЦІЯ.

Натиснути кнопку ПУСК. Вибрати кнопкою РЕЖИМ ознаку вологості продукту, з якого виготовлена проба –«В1», «В2», «В3».

«В1» означає, що вимірювання виконують у пробі з продукту, що містить до 80% води.

«В2» означає, що вимірювання виконують у пробі з продукту, що містить до 90% води.

«В3» означає, що вимірювання виконують у пробі води, соку чи коктейлю (до 100% води).

Занурити електроди в пробу й натиснути кнопку ПУСК. По закінченню вимірювання на табло з'явиться значення концентрації, мг/кг (мг/дм³).

Натиснути кнопку ПУСК, щоб закінчити вимірювання.

Обробка результатів

Результати вимірювань масової частки нітратів у «мг/кг» чи масової концентрації у «мг/дм³» занести в протокол досліджень якості продуктів.

За кінцевий результат прийняти результат одного вимірювання. Отриманий результат порівняти з гранично допустимими рівнями нітратів, що приведенні в нормативній документації і зробити висновок щодо якості продукту.

4.2.2. Кулонометрія.

Приклади кількісних визначень

Кулонометричний метод аналізу ґрунтується на вимірюванні кількості електрики, в кулонах витраченої на електрохімічне перетворення визначаючих йонів або елементів. Кулонометричні вимірювання ґрунтуються на законах Фарадея.

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{F} = \frac{M \cdot Q}{F}.$$

де m – маса речовини яка електрохімічно перетворюється, г;

I – сила струму, А;

t – час, с;

Q – кількість електрики, Кл (Q=I · t);

F – число Фарадея (96500 Кл) – це кількість електрики, необхідна для електрохімічного перетворення речовини еквівалента

кількістю 1 моль;

M – молярна маса речовини еквівалента, яка окиснюється або відновлюється.

Проводячи будь-яке кулонометричне визначення, треба створити такі умови електролізу, щоб струм витрачався тільки на потрібну нам електрохімічну реакцію і щоб були виключені побочні процеси, які проходять з витратою електрики. Окрім цього треба точно встановити момент, коли електрохімічна реакція практично повністю закінчиться.

Розрізняють пряму кулонометрію і кулонометричне титрування.

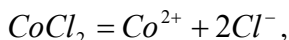
В прямій кулонометрії речовина, яку аналізують, підлягає електрохімічному перетворенню безпосередньо в кулонометричній комірці. Вимірюють за допомогою кулонометрів кількість електрики, витраченої на перебіг електрохімічної реакції, і за законом Фарадея розраховують масу або масову частку речовини.

Кулонометричне титрування ґрунтується на реакції речовини, що визначається, з титрованим розчином, який отримується при електролізі спеціально підібраного розчину безпосередньо в кулонометричній комірці. Через те, що титрований розчин генерується в кількості, яка точно відповідає еквівалентному вмісту речовини, що визначається, то по кількості електрики, витраченої на генерацію титранту можна розраховувати вміст аналізуючої речовини.

Кулонометричне титрування характеризується великою точністю (0,1-0,5%) і чутливістю ($10^{-7}\%$) при концентрації розчинів до 10^{-6} моль/л. Метод не потребує попереднього приготування стандартних (титрованих) розчинів, градуйованих графіків, дозволяє використовувати нестійкі розчини, може бути легко автоматизованим.

Задача. Через розчин Кобальт хлориду проходив струм силою 2,5 А на протязі 40хв. Вкажіть, які речовини будуть виділятися на катоді та аноді в процесі електролізу? Скільки грамів твердої речовини і мілілітрів газу виділиться на катоді та аноді за нормальних умов?

Розв'язування. Оскільки електролізу піддається електроліт, що дисоціює за схемою:



то на катоді відновлюються йони Co^{2+} : $Co^{2+} + 2e^- = Co$, а на аноді окислюються йони Cl^- : $2Cl^- = Cl_2 + 2e^-$.

Отже, на катоді виділяється металевий Кобальт, а на аноді – газоподібний Хлор.

Розрахунки кількості речовин, що виділились на електродах, виконаємо за допомогою закону Фарадея

$$m_{Co} = \frac{I \cdot t \cdot M_{Co}}{n \cdot F} = \frac{2,5 \cdot 40 \cdot 60 \cdot (59 \cdot 1/2)}{96500} = 1,834 \text{ г}$$

$$m_{Cl_2} = \frac{2,5 \cdot 40 \cdot 60 \cdot (71 \cdot 1/2)}{96500} = 2,21 \text{ г}$$

Оскільки 71г Cl_2 займає об'єм 22,4л за нормальних умов, то 2,21г Cl_2 займає об'єм Хл.

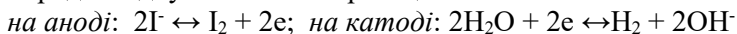
$$X = \frac{2,21 \cdot 22,4}{71} = 0,697 \text{ л} = 697 \text{ мл}$$

4.2.2.1. Практичне використання визначень методом кулонометрії

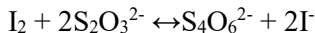
1. Визначення динатрій триоксотіосульфату кулонометричним титруванням електрогенерованим йодом

В основі визначення лежить титрування динатрію триоксотіосульфату електрогенерованим йодом на платиновому аноді з допоміжного реагенту з КІ.

Електроліз проводять при постійній силі струму. При цьому на електродах відбуваються такі реакції:



Молекули йоду, що утворюються на аноді, одразу ж реагують з тіосульфат-іонами:



Вільний йод починає нагромаджуватися в розчині тільки після того, як весь натрій тіосульфат окисниться йодом. Момент закінчення реакції встановлюють індикаторним методом за допомогою крохмалю, який забарвлюється в синій колір внаслідок взаємодії з йодом.

Реакція проходить в слабнокислому або нейтральному середовищі в присутності фосфатного буферного розчину з $pH = 6,47$. Для

збільшення електричної провідності розчину додають натрій сульфат.

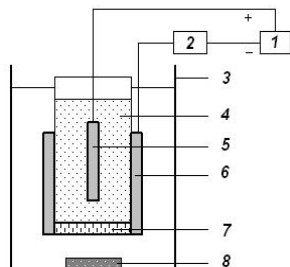
Прилади та реактиви

1. Прилад для кулонометричного титрування (амперостат).
2. Електролітична комірка з двома платиновими електродами, розділеними пористою перегородкою.
3. Розчини: KI, 0,1 М; Na₂SO₄, 0,15 М; фосфатний буферний розчин з рН 6,47; свіжий розчин крохмалю, 1%-ий; розчин Na₂S₂O₃.
4. Секундомір.

Виконання роботи

Установку готують до роботи згідно з інструкцією до неї (рис.4.23).

В стакан для електролізу місткістю 150 мл (анодний простір) вносять певний об'єм розчину динатрій триоксотіосульфату, 10 мл 0,1 М розчину KI, 30 мл 0,15 М розчину Na₂SO₄, 30 мл фосфатного буферного розчину, 3 мл розчину крохмалю і опускають магнітик для перемішування.



Умовні позначення:

- 1- Джерело постійного електричного струму
- 2- Вимірюючий пристрій
- 3- Стакан для електролізу
- 4- Допоміжна камера
- 5- Катод (Pt)
- 6- Анод у вигляді сітки (Pt)
- 7- Скліана перегородка
- 8- Магнітна мішалка

Рис. 4.23. Зображена схема установки для кулонометричного титрування

Циліндричний посуд з пористим дном і прикріпленим ззовні сітчастим платиновим електродом (анодом) заповнюють сумішшю Na₂SO₄ і фосфатного буферного розчину, взятих у співвідношенні 1:1 (достатньо 5 мл: 5 мл) та опускають в нього платиновий електрод (катод). Стакан з розчином ставлять на магнітну мішалку. В стакан занурюють посуд з пористим дном і електродами так, щоб вони не торкались магнітика, який знаходиться на дні стакана. Під'єднують електроди до клем приладу відповідно до їх полярності (анод до «+», катод до «-»). Вмикають магнітну

мішалку, встановлюють середню швидкість перемішування. Одночасно вмикають секундомір і переводять тумблер з положення «Калібр» в положення «Вимір». Як тільки з'явиться слабе сине забарвлення розчину в стакані, вимикають секундомір і припиняють електроліз, переводячи тумблер в положення «Калібр». Записують тривалість електролізу t_1 . Вимикають магнітну мішалку, виймають і промивають ззовні посудину з пористим дном і сітчастий електрод, не виливаючи з посудини розчин. Із стакана розчин виливають, промивають його і магнітик дистильованою водою.

Для виключення індикаторної похибки (час електролізу, що затрачений на виділення індикаторної кількості йоду) ведуть повторно електроліз при цій же силі струму з такими ж кількостями всіх реактивів, за винятком натрій тіосульфату. Замість натрій тіосульфату в стакан додають 10 мл дистильованої води. Проводять дослід аналогічно попередньому і записують час t_2 , який витрачається на генерування на аноді індикаторної кількості йоду. Вимикають прилад у зворотньому порядку. Вимикають магнітну мішалку, промивають дистильованою водою електроди, посудину з пористим дном і стакан.

Масу натрій тіосульфату в розчині розраховують за формулою:

$$m_{(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)} = \frac{I \cdot (t_1 - t_2) \cdot M_{(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)} \cdot V_{к(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)}}{F \cdot V_{п(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)}} \cdot 10^3,$$

де m – маса тіосульфату натрію, мг;

$M_{екв(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)} = 248,19$ г/моль; $f_{екв} = 1$.

I – сила струму, А;

t_1, t_2 – тривалість електролізу в присутності тіосульфату натрію і без нього відповідно, с;

F – 96500 Кл/моль;

$V_{к}$ – об'єм колби, в якій розчинявся $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$;

$V_{п}$ – об'єм піпетки, використаної для відбору проби $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$;

4.2.3. Кондуктометрія

Здатність проводити електричний струм – важлива фізико-хімічна властивість розчинів електролітів. Електрична провідність

розчинів залежить від концентрації та природи заряджених часток (простих чи складних іонів, колоїдних часток). Вимірювання електричної провідності (кондуктометрія) використовується для кількісного визначення хімічного складу розчинів. В практиці хімічних та фармацевтичних лабораторій використовується для аналізу розчинів солей, кислот, органічних сполук.

В основу кондуктометричного методу аналізу покладено залежність електричної провідності водних, змішаних та неводних розчинів електролітів від їх концентрації.

Переніс електрики через розчини електролітів обумовлений переміщенням катіонів та аніонів. Здатність розчину проводити електричний струм характеризують його опором та електричною провідністю. Електричною провідністю розчину W називають величину, що обернена його опору:

$$W = 1/R$$

Одиницею електричної провідності є сименс (См) з розмірністю $\text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{с}^3 \cdot \text{А}^2$.

При накладанні зовнішнього поля іони в залежності від знаку їх заряду переважно переміщуються в напрямку одного з електродів. Швидкість переміщення тим більше, чим більше градієнт потенціалу, тобто чим більше падіння напруги на 1 см.

Електропровідність розчинів визначають за допомогою кондуктометрів різних конструкцій, вимірюючи електричний опір шару рідини, яка міститься між двома електродами, зануреними в досліджуваний розчин.

Види кондуктометричного аналізу:

1) пряма кондуктометрія базується на безпосередньому вимірюванні електропровідності досліджуваного розчину індивідуальної речовини;

2) кондуктометричне титрування, яке базується на вимірюванні електропровідності, що змінюється в процесі взаємодії титранта з визначуваною речовиною під час титрування. Про вміст речовини судять за зломом кривої, яку будують в координатах: питома електропровідність – кількість доданого електроліта моль/л.

3) хронокондуктометричне титрування, яке базується на визначенні вмісту речовини за часом титрування, який автоматично реєструється на діаграмному папері реєстратора кривої титрування.

В залежності від типу застосовуваної реакції в кондуктометрії

розрізняють наступні методи аналізу:

- а) кислотно-основні (нейтралізація);
- б) осадження;
- в) комплексоутворення;
- г) окиснення-відновлення та ін.

Вимірювання електричної провідності

Електроди. Сталий струм викликає хімічні реакції в розчині; при цьому змінюється його склад біля поверхні електродів та відбувається поляризація останніх. Це може викликати похибки при вимірюваннях. Тому при вимірюванні провідності застосовують перемінний струм. Поляризація електродів знімається при зміні напрямку струму. Електродами служать невеликі пластини платини, вкриті тонким шаром платинової черні. Платинування значно збільшує поверхню електродів та зменшує їх поляризацію.

Прилад Кольрауша. Для вимірювання електричної провідності застосовується місток Уїтстона (рис. 4.24). Метод вперше був застосований Кольраушем, що використовував перемінний струм.

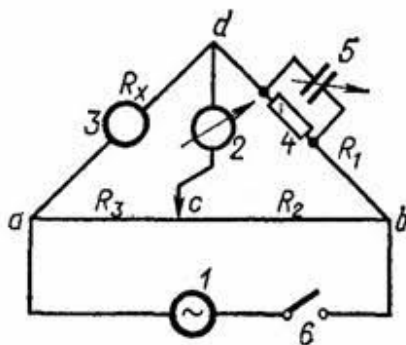


Рис.4.24. Місток Уїтстона

1 – джерело перемінного струму; 2 – гальванометр; 3 – посуд з досліджуванім розчином; 4 – сталий опір; 5 – конденсатор; 6 – вимикач

У більшості сучасних установок калібрувальна дротина з контактом, що ковзає, не застосовується, бо його довжина зазвичай не перевищує 100 см, що сильно знижує точність відліку. Плечі містку складаються з двох безпосередньо з'єднаних опорів з малою ємкістю та незначною індукцією. У якості джерела струму застосовується ламповий генератор перемінного струму.

Із приладів, що випускає промисловість, легко зібрати установку

для вимірювання провідності та кондуктометричного титрування.

4.2.3.1. Кондуктометричне титрування. Криві титрування.

Визначення речовин

Застосування кондуктометричних визначень

Прямий кондуктометричний метод аналізу базується на залежності провідності від концентрації. Будують для стандартних розчинів електроліту градувальний графік залежності провідності від концентрації. Потім вимірюють провідність аналізованого розчину та за графіком знаходять його концентрацію. Незважаючи на високу точність та простоту вимірювань, прямий кондуктометричний метод аналізу не знайшов широкого застосування в практиці аналітичних лабораторій. Це пов'язано з тим, що метод неселективний. Домішки сторонніх електролітів значно змінюють значення провідності та викривляють результати аналізу. Недолік методу полягає також в складності залежності питомої провідності від концентрації з ростом концентрації провідність спочатку збільшується, а при високих концентраціях (3-5 М) зменшується.

Метод застосовується для автоматизації контролю в різних безперервних хімічних виробництвах при аналізі розчинів, концентрація яких змінюється незначно.

Кондуктометричне титрування

Велике практичне застосування отримало кондуктометричне титрування – метод титриметричного аналізу, в якому точка еквівалентності встановлюється за зміною провідності. При титруванні одного електроліту іншим в результаті хімічних реакцій, що протікають, змінюється його іонний склад та провідність. Вимірюючи останню, можна встановити точку еквівалентності. Кондуктометричне титрування застосовується в практиці хіміко-аналітичних лабораторій при аналізі сумішей кислот, солей та ін. в концентраціях 10^{-3} -1 М.

Для визначення концентрації речовин кондуктометричним титруванням використовуються реакції нейтралізації, утворення малорозчинних осадів та реакції комплексоутворення.

Кондуктометричне титрування застосовується при аналізі сумішей кислот та основ.

Кондуктометричне титрування поширює область застосування титриметричного аналізу, бо завдяки йому стає можливим

титрування забарвлених та мутних розчинів, коли перехід забарвлення індикатору важко спостерігати візуально; більш точно встановлюється кінцева точка при титруванні слабких кислот та основ; при кондуктометричному титруванні можна використовувати багато реакцій осадження та комплексоутворення; при аналізі суміші речовин збільшується точність визначень. Відносна похибка визначення знаходиться в межах 0,1 – 2% в залежності від визначуваних концентрацій.

Кондуктометричне титрування використовують при визначенні індивідуальних речовин і аналізі різноманітних сумішей. Точку еквівалентності при кондуктометричному титруванні визначають по зміні електропровідності розчину. Електропровідність розчину вимірюють після додавання кожної порції титранта. Залежність електропровідності розчину від кількості доданого титранта зображають графічно. Отриманий графік називають кривою кондуктометричного титрування. Кондуктометричні криві мають злам, який відповідає точці еквівалентності.

Вимоги до реакцій як в класичному титриметричному аналізі.

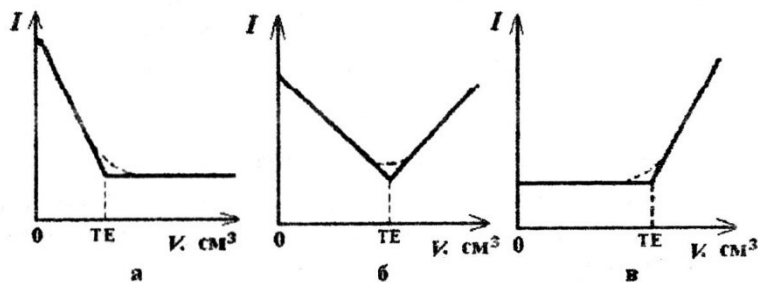


Рис. 4.25. Типи кривих кондуктометричного титрування:
 а – титрування сильної основи сильною кислотою; б – титрування слабкої кислоти сильною основою; в – титрування аргентум (I) нітрату(V) барій дихлоридом

4.2.3.2. Практичне використання визначень методом кондуктометрії

1. Визначення вмісту сильної кислоти в розчині

Сильні кислоти (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 та інші) у водних розчинах практично повністю дисоційовані. Реакції їх нейтралізації розчинами сильних основ проходять кількісно, тому

кондуктометричне визначення цих кислот можливе не тільки в концентрованих, але й у досить розведених (10^{-4}M) розчинах. Наприклад, реакція взаємодії розчину хлоридної кислоти з розчином NaOH проходить практично незворотно через утворення малодисоційованих молекул води:



$$\lambda_0 = 349,8 \quad 76,4 \quad 50,1 \quad 198,3 \quad 50,1 \quad 76,4$$

При титруванні до точки еквівалентності концентрація йонів H^+ зменшується внаслідок зв'язування їх з йонами OH^- титранта, концентрація Cl^- не змінюється, концентрація Na^+ збільшується.

Відбувається заміна в розчині H^+ на Na^+ і загальна кількість зарядів не змінюється, але оскільки рухливість H^+ значно більша рухливості Na^+ (≈ 7 разів), електропровідність розчину суттєво зменшується. Після точки еквівалентності в розчині концентрація H^+ дуже мала, а концентрації Na^+ і OH^- збільшуються. Це призводить до різкого зростання електропровідності внаслідок збільшення загальної концентрації йонів і високої рухливості OH^- . Графічним методом на кривій титрування (Рис. 8а) встановлюють точку еквівалентності і відраховують кількість мілілітрів розчину NaOH, який витрачений на титрування кислоти.

Прилади та реактиви

1. Установка для кондуктометричного титрування: кондуктометр N5721, кондуктометричні електроди, електрометрична комірка, магнітна мішалка, бюретка.
2. Стандартний розчин натрій гідроксиду ($\sim 0,1 \text{ M}$).
3. Розчин сильної кислоти ($0,01 \div 0,05 \text{ н}$).

Виконання роботи

Схема установки для кондуктометричного титрування показана на Рис. 4.26.

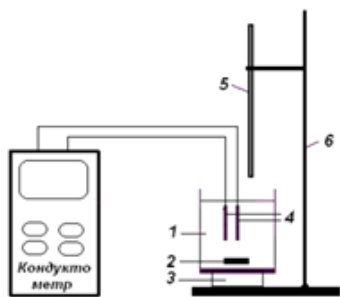


Рис. 4.26. Схема установки для кондуктометричного титрування:

- 1 – хімічна склянка, 2 – магніт;
3 – магнітна мішалка; 4 – електроди;
5 – бюретка; 6 – штатив.

Розчин кислоти невідомої концентрації наливають в електрометричну комірку, яка складається з хімічної склянки 1 і вміщеного в неї магніта 2.

Оскільки титрування відбувається швидко, термостатування комірки не проводиться.

У склянку поміщають дослід-жувавний розчин кислоти, ставлять на магнітну мішалку 3 і занурюють у розчин електроди 4 (графітові – N-5981 або платинові). Електроди повинні бути занурені так, щоб рівень рідини був приблизно на 1 см вище оголеної частини електродів (у разі необхідності додають дистильовану воду). Вмикають живлення електромішалки і регулюють її на помірне обертання магніта.

Заповнюють бюретку 5 стандартним розчином NaOH і встановлюють рівень розчину на позначку «0». Закріплюють бюретку в штативі 6 по центру комірки і під'єднують вилку електродів до кондуктометра. Вмикають кондуктометр в мережу електричного струму і вимірюють електричну провідність згідно з інструкцією.

Відраховують і записують у таблицю покази кондуктометра W за шкалою 0-100 при об'ємі титранта 0 мл.

До розчину кислоти додають із бюретки по 0,5 мл розчину NaOH. Після встановлення стабільних показників значення електропровідності записують у таблицю 4.6.

Таблиця 4.6

<i>N</i>	$V(\text{NaOH}), \text{мл}$	$W, \text{ум. Одиниці}$
----------	-----------------------------	-------------------------

Спочатку електрична провідність зменшується, а потім збільшується.

Титрування припиняють після вимірювання 4–6 значень від початку збільшення електропровідності. Після закінчення титрування вмикають живлення мішалки і кондуктометра. Від'єднують електроди від кондуктометра, виймають їх з електрометричної комірки, виливають із неї розчин, споліскують комірку і магніт дистильованою водою.

За отриманими даними будують графік у координатах $W-V(\text{NaOH})$ і розраховують вміст кислоти (мг) у розчині: $m(\text{HCl}) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(\text{HCl})$.

4.2.4. Поляррографічні методи аналізу

Види полярризації

Поляррографічні методи аналізу ґрунтуються на явищах полярризації на електроді з малою поверхнею, які виникають при проходженні електричного струму через розчин електроліту.

Цей метод запропонований чеським вченим Я. Гейровським у 1922 році і детально розроблений ним та його учнями. У 1959 році за ці роботи Я. Гейровський нагороджений Нобелівською премією в галузі хімії.

Полярризацією називається явище, зумовлене проходженням електричного струму через розчин електроліту, яке викликає відхилення потенціалу електрода від рівноважного значення, розрахованого за рівнянням Нерста.

Полярризація буває хімічна, електрохімічна і концентраційна.

Якщо в розчин електроліту занурити 2 індиферентних електрода (наприклад, платинові) і сполучити їх з зовнішнім джерелом постійного електричного струму, то на одному з електродів (катоді) починається процес відновлення катіонів, на іншому (аноді) – окиснення аніонів. Через розчин буде проходити електричний струм, а на електродах будуть відкладатися продукти електродних реакцій.

Наприклад, якщо у воді розчинена сіль CdCl_2 , катод вкриється металічним Cd, а анод – абсорбованим Cl_2 . Через деякий час індиферентні електроди перетворюються в електроди I роду: $\text{Cd} | \text{Cd}^{2+}$ і $\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-$, які складають гальванічний елемент з $E_{\text{PC}} = E_{\text{OCl}_2/2\text{Cl}^-} - E_{\text{OCd}^{2+}/\text{Cd}} = 1,38 - (-0,40) = 1,78 \text{ В}$ за нормальних умов, спрямованою проти прикладеного джерела струму. Якщо напруга зовнішнього джерела струму менша E_{PC} утвореного гальванічного елемента, через деякий час струм припиняється.

Процес виникнення різниці потенціалів між зануреними в розчин індиферентними електродами під впливом електролізу називається хімічною полярризацією. E_{PC} , яка при цьому виникає, називають E_{PC} хімічної полярризації (E_{xp}). E_{xp} залежить від катіонного і аніонного складу електроліта і його концентрації.

Очевидно, що для забезпечення перебігу електролізу, до електродів необхідно прикласти напругу більшу ніж E_{xp} .

Додаткова різниця потенціалів, необхідна для забезпечення перебігу електролізу з певною швидкістю, називається електрохімічною поляризацією або перенапругою.

Перенапруга (η) залежить від властивості йона і матеріала електрода та характеру його поверхні. Потенціал, при якому починається електроліз, називається потенціалом розкладу (E_p).

$$E_p = E_{xp} + \eta.$$

В результаті електролізу простір навколо електрода збіднюється відповідними йонами. Виникає різниця концентрацій іонів в основній масі розчину (C_0) і в при електродному шарі (C_s).

Цей градієнт концентрацій викликає додаткову різницю потенціалів.

Додаткова різниця потенціалів, яка виникає внаслідок збіднення при електродного шару іонами, називається концентраційною поляризацією. Її можна обчислити за рівнянням:

$$E_{\text{кп}} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_0}{C_s}$$

Принципова схема полярографічної установки. Полярографічна установка (Рис. 4.27) складається з електролітичної комірки, джерела постійного електричного струму, приладів регулювання напруги, вимірювання напруги і сили струму.

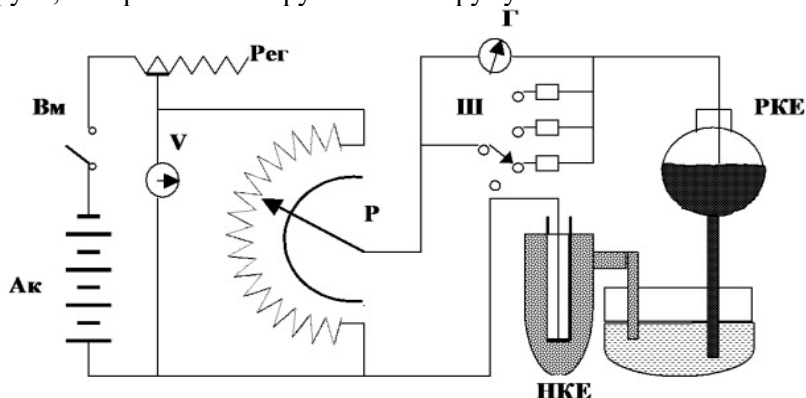


Рис. 4.27. Принципова схема полярографічної установки:
 PKE – ртутний краплинний електрод; HKE – каломельний електрод;
 Ак – батарея акумуляторів; P – реохорд; V – вольтметр; Г – гальванометр.

Електролітична комірка 1 (електролізер) складається з двох електродів, занурених в розчин, який аналізують. На одному з електродів (робочому) відбувається окиснення або відновлення визначуваної речовини, другий електрод є електродом порівняння. Електродом порівняння може бути донна ртуть, яка збирається на дні електролітичної комірки від ртутного краплинного електрода (РКЕ) або будь-який стандартний електрод.

Часто використовується нормальний або насичений каломелевий електрод (НКЕ), який з'єднується з досліджуванним розчином солевим електролітичним містком.

Перевагою донної ртуті як електрода порівняння є те, що амальгама, яка збирається на дні полярографічної комірки, має велику поверхню, і біля неї густина струму мала, що не викликає концентраційної поляризації. Крім цього відбувається процес анодного розчинення визначуваного металу з амальгами в розчин. При цьому концентрація визначуваних йонів у розчині під час аналізу не змінюється.

Джерелом постійного струму є батарея акумуляторів (Ак) або стабілізований випрямляч змінного струму, які забезпечують напругу на електродах 2-3 В. Джерело струму з'єднане з реохордом (Р), рухомий контакт якого дозволяє плавно змінювати напругу на електродах, яка вимірюється вольтметром (V). Сила струму електролізу вимірюється гальванометром (Г).

Оскільки концентраційна поляризація безпосередньо пов'язана з концентрацією електроактивних йонів (деполяризатора), вона є головна для аналізу. Потенціал концентраційної поляризації залежить від градієнту концентрації, який тим більший, чим більша густина струму біля поверхні електроду. Тому площа поверхні робочого електроду повинна бути меншою, ніж поверхня електроду порівняння в 100-1000 разів.

Гейровський використовував для катодної поляризації ртутний краплинний електрод, тобто поверхню ртуті, яка витікає через скляний капіляр, занурений в досліджуваний розчин.

Для анодної поляризації використовують індиферентні електроди (переважно Pt) з малою поверхнею (діаметром менше 1 мм).

Переваги ртутного краплинного електрода для катодної поляризації:

1. Ртуть, яка витікає в розчин із скляного капіляра, утворює маленькі краплі, що забезпечує велику густину струму навіть при силі струму декілька мікроампер.

2. На поверхні ртуті йони гідрогену відновлюються з великою перенапругою, що дозволяє полярографувати йони металів, які знаходяться в ряду напруги лівіше водню, аж до йонів лужноземельних і лужних металів. Ртуть можна використовувати при потенціалах $+0,3...-2,0$ В.

3. Більшість металів, які відновлюються на поверхні краплі, утворюють амальгами і дифундують вглиб краплі. Активність металу при цьому на поверхні краплі зменшується, що зменшує потенціал хімічної поляризації. Крім того, після скапування краплини з розчиненим металом, утворюється нова краплина чистої ртуті. Таким чином, поверхня електрода постійно оновлюється і усувається хімічна поляризація електрода.

Полярографічна хвиля

Графічне зображення залежності струм-потенціал (I-E) має вигляд хвилі і називається вольтамперною кривою або полярографічною хвилею.

Розглянемо, як буде змінюватися струм, який проходить через електролітичну комірку, із зростанням напруги прикладеної до електродів. Якщо визначувана речовина має потенціал розкладу E_p , то при збільшенні потенціалу електрода від 0 до E_p струм не повинний проходити.

Насправді на цій ділянці (AB Рис. 4.28) проходить невеличкий струм, який називається залишковим (Ізал).

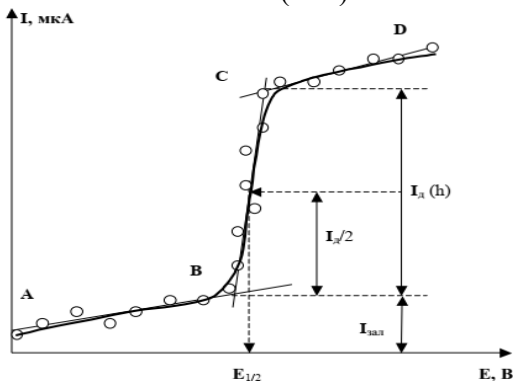


Рис. 4.28. Катодна вольтамперна крива (полярографічна хвиля)

Цей струм має два складники: конденсаторний (I_c) та фарадеевський (I_f): $I_z = I_c + I_f$

Причиною виникнення конденсаторного струму є те, що при збільшенні потенціалу електрода біля нього збираються йони протилежного заряду, потенціал розкладу яких більш негативний, ніж потенціал електрода, і утворюють подвійний електричний шар за типом конденсатора. Фарадеевський струм виникає внаслідок електровідновлення незначної кількості домішок, які присутні в розчині. Залишковий струм має величину порядку 10^{-7} А, що обмежує чутливість метода до 10^{-5} - 10^{-7} моль/л визначуваної речовини.

Збільшення напруги на електродах, яке призводить до потенціалу електрода більш негативного, ніж E_p викликає процес відновлення аналізованої речовини на краплині ртуті, внаслідок чого струм у колі різко зростає (ділянка ВС).

Рушійною силою струму електролізу є дифузія йонів за рахунок градієнту концентрацій визначуваних йонів у розчині і поблизу поверхні електрода (I_d) та міграція йонів за рахунок електростатичного притягання зарядів йону і поверхні електрода (I_m). Сила струму електролізу (I_e) дорівнює:

$$I_e = I_d + I_m$$

Дифузійна складова (I_d) визначається за формулою:

$$I_d = FDSn(C_0 - C_s)/\delta,$$

де F – число Фарадея,

D – коефіцієнт дифузії,

S – площа поверхні електрода,

n – число електронів, яке бере участь в електродній реакції,

δ – товщина дифузійного шару.

Оскільки концентрація іонів у розчині (C_0) залишається практично незмінною, збільшення сили дифузійного струму може здійснюватися за рахунок зменшення концентрації йонів у при електродному шарі (C_s).

Таким чином, сила дифузійного струму може збільшуватися до свого максимального значення $I_{gr} = FDSnC_0/\delta$ при $C_s = 0$ і не збільшується при подальшому збільшенні потенціалу електрода (ділянка CD).

Сила міграційного струму (I_m) залежить від заряду іонів, потенціалу електрода, в'язкості розчину і температури. Міграційний струм утруднює інтерпретацію полярограм, тому його усувають додаючи у розчин надлишок іонів, які відновлюються при більш негативному потенціалі, ніж визначуваний йон. Ці йони вводять у розчин у вигляді фонових електролітів, які є переважно солями одновалентних катіонів: KCl , LiF , $NaNO_3$, NH_4Cl ; розчинами лугів і кислот, а також метанол, ацетонітрил та інші. Йони фону екранують поверхню електрода, зменшуючи його ефективний заряд. Якщо концентрація іонів фону в 100-1000 разів перевищує концентрацію визначуваних іонів, міграційний струм практично зменшується до нуля, і струм електролізу дорівнює дифузійному струму ($I_e = I_d$).

Залежність сили дифузійного струму від потенціалу електрода називається вольт-амперною характеристикою або полярограмою, а ділянка ВС називається полярографічною хвилею. Полярограма є аналітичним сигналом полярографічних методів аналізу.

Прилади, які дозволяють фіксувати полярограму, називаються *полярографами*. У перших полярографів зміна потенціала електродів проводилася вручну і після такої зміни записувався струм електролізу. За цими даними будувалася полярограма. У сучасних електронних автоматичних полярографах всі операції виконуються автоматично із записом полярограми на рухомій стрічці самописця або на дисплеї монітора ЕОМ.

4.2.4.1. Якісний полярографічний аналіз

Якісний полярографічний аналіз ґрунтується на вимірюванні потенціалу півхвилі йону, який відновлюється. *Потенціалом півхвилі називається потенціал, при якому досягається сила струму, яка дорівнює половині граничного дифузійного струму.* Потенціал півхвилі позначається – $E_{1/2}$ і залежить від природи йону, який відновлюється, природи і концентрації фонового електроліта, рН розчину і не залежить від концентрації йону. Потенціали півхвиль різних неорганічних і органічних речовин у фонових електролітах різного складу виміряні експериментально і наводяться в довідниковій літературі.

Процедура якісного аналізу полягає у фіксуванні полярограми досліджуваного розчину у певному фоновому електроліті,

вимірюванні потенціалу півхвилі і пошуку у довідникових даних речовини, потенціал півхвилі якої у цьому ж фоні дорівнює виміряній величині потенціалу півхвилі.

Потенціал півхвилі можна виміряти графічно, провівши дотичні прямі через експериментальні точки дифузійного струму в межах полярографічної хвилі, а також до і після хвилі. Дві точки перетину цих прямих відповідають граничному дифузійному струму. Відрахувавши потенціал, який відповідає половині відстані між точками перетину, вимірюють потенціал півхвилі визначуваного іону.

Точніше визначити потенціал півхвилі можна з допомогою рівняння полярографічної хвилі для оборотних процесів Гейровського-Ільковича:

$$E = E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{I}{I_{гр} - I},$$

де I – сила струму у будь-якій точці полярографічної хвилі.

Якщо побудувати графік залежності $\lg I/(I_{гр} - I)$ від E , то одержимо пряму лінію, яка перетинає вісь абсцис (рис. 4.29).

Якщо $I = I_{гр}/2$, то $\lg I/(I_{гр} - I) = 0$ і $E = E_{1/2}$. Тому координата точки перетину відповідає потенціалу півхвилі. З кута нахилу прямої можна визначити кількість електронів, яка бере участь в електродній реакції, $n = 0,059 \text{tg} \alpha$.

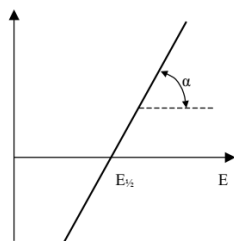


Рис. 4.29. Вольт-амперна крива в напівлогарифмічних координатах

При наявності в розчині декількох іонів можлива окрема ідентифікація, якщо їх потенціали півхвилі відрізняються не менше ніж на 0,2 В. Якщо потенціали півхвилі в одному фоні відрізняються недостатньо, для окремої ідентифікації можна замінити фоновий електроліт. Наприклад, у 1 М КСl $E_{1/2}(\text{Ni}^{2+}) = -1,1$ В; $E_{1/2}(\text{Zn}^{2+}) =$

= -1,02 В, натомість у 1 М (NH)₃+0,2 М (NH₄Cl) – E1/2(Ni²⁺) = -1,06 В, а E1/2(Zn²⁺) = -1,33 В. Таким чином, у першому фоні окреме виявлення йонів нікелю і цинку неможливе, а в другому - можливе.

4.2.4.2. Кількісний полярографічний аналіз

Кількісний полярографічний аналіз ґрунтується на залежності граничного дифузійного струму від концентрації визначуваної речовини, яка виведена Ільковичем:

$$I_{гр} = 605nCD^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6},$$

де $I_{гр}$ – сила граничного дифузійного струму, мка,

C – концентрація визначуваної речовини, моль/л,

D – коефіцієнт дифузії, см²/с,

m – швидкість витікання ртуті, мг/с,

τ – період капання ртуті, с.

Добуток $m^{2/3}\tau^{1/6}$ називається характеристикою капіляра. Він залежить від діаметра і довжини капіляра, висоти підйому напірної посудини і температури. Ця величина легко визначається експериментально і при постійних параметрах установки є сталою.

Концентрацію речовини можна визначити різними способами.

1. *Розрахунковий спосіб* полягає у фіксуванні полярограми, визначенні граничного дифузійного струму і розрахунку концентрації за рівнянням Ільковича, розв'язавши його відносно C :

$$C = \frac{I_{гр}}{605nCD^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6}},$$

Для використання цього простого способу необхідно, крім визначення характеристики капіляра, знати коефіцієнт дифузії, точне значення якого не завжди відоме, тому цей метод в аналітичній практиці використовується порівняно рідко.

2. *Методи калібрування.* У методах калібрування не обов'язково знати величину граничного дифузійного струму ($I_{гр}$). Можна користуватися пропорційною їй величиною висоти полярографічної хвилі (h) в мм. Висоту визначають з графіка, побудованого на міліметровому папері або з діаграмної стрічки самописця. Для використання методу абсолютного калібрування або калібрувальних коефіцієнтів необхідно, щоб розчини з досліджуваною речовиною і стандартні розчини мали однаковий коефіцієнт дифузії (D).

Ця умова виконується, якщо до однакових об'ємів фонового електроліта додають однакові об'єми (не більше 10% від об'єму фонового електроліта) досліджуваного і стандартних розчинів. У цьому випадку всі постійні величини можна об'єднати в одну константу і рівняння буде мати вигляд:

$$h = kC$$

Для аналізу розчинів, концентрація визначуваної речовини в яких лежить на границі чутливості, використовують метод добавок. В електролітичну комірку вміщують певний об'єм суміші досліджуваного розчину з фоновим електролітом (V_x) і вимірюють граничний дифузійний струм (h_x). Потім в цей же електролізер додають точно вимірний об'єм концентрованого стандартного розчину ($V_{ст}$, $C_{ст}$) і знов вимірюють граничний дифузійний струм ($h_{x+ст}$). Концентрацію досліджуваного розчину розраховують за формулою:

$$C_x = \frac{C_{ст}V_{ст}h_x}{V_x(h_{x+ст} - h_x)}$$

або з урахуванням зміни об'єму:

$$C_x = \frac{C_{ст}V_{ст}h_x}{((V_x + V_{ст})h_{x+ст} - h_xV_x)}$$

Методом класичної полярографії можна визначити концентрації до 10^{-5} моль/л, а в деяких випадках до 10^{-7} моль/л з точністю 2-3%. Широко використовується для аналізу неорганічних і органічних речовин.

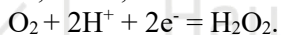
Недоліком метода є неможливість аналізу електроактивних речовин і необхідність роботи з шкідливою речовиною – ртуттю.

Причини спотворення форми полярограм

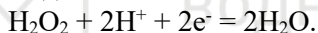
При одержанні та інтерпритації полярограм необхідно враховувати деякі явища, які спотворюють форму полярографічної кривої.

Конденсаторний струм зумовлений виникненням подвійного електричного шару, утвореного йонами фону навколо електрода. На полярограмі замість горизонтальних ділянок з'являються ділянки похилі, які зменшують чутливість метода. Сила конденсаторного струму залежить від швидкості підйому потенціалу електрода. Для зменшення конденсаторного струму необхідно зменшити швидкість розгортки потенціалу електрода.

Хвилі кисню з'являються на полярограмі внаслідок відновлення кисню, розчиненого в досліджуваному розчині. Кисень дає дві хвилі. Перша хвиля зумовлена відновленням його до пероксиду гідрогену при потенціалі -0,15...-0,2 В:



Друга хвиля виникає при -0,7...-1,3 В за рахунок відновлення пероксиду гідрогену до води:



Для видалення розчиненого кисню через розчин пропускають газ (H_2 , N_2 , Ar). Через кислі розчини можна пропускати CO_2 , а до лужних розчинів додають 0,1 г/100 мл Na_2SO_3 .

Полярографічні максимуми. Максимуми I роду утворюються на підйомі полярографічної хвилі і мають форму гострих піків. Згідно з теорією академіка Фрумкіна причиною виникнення максимумів I роду є неоднаковість густини струму у різних частинах краплі ртуті. У нижній частині густина струму більша, у верхній менша завдяки екрануванню верхньої частини поверхнею капіляра. Густина струму впливає на поверхневий натяг ртуті. Різниця поверхневого натягу викликає рух поверхні ртуті, що призводить до перемішування розчину у дифузійному шарі і збільшення сили струму. Цей ефект найбільше проявляється при потенціалі - 0,56 В. Максимуми I роду з'являються на фоні розбавлених розчинів.

Максимуми II роду виникають при швидкому витіканні ртуті з капіляра у концентрованих розчинах і мають заокруглену форму при всіх потенціалах. Струм ртуті доходить до дна краплі, розходить по боковій поверхні вгору, викликає рух поверхні ртуті і перемішування розчину, що призводить до виникнення максимуму на полярограмі.

Від максимумів I і II роду позбавляються, додаючи до розчину поверхнево-активні речовини, які зменшують і вирівнюють поверхневий натяг, припиняють рух поверхні ртуті і усувають причину зростання струму. Як поверхнево активні речовини використовують желатин, агар-агар та ін.

Ефект зменшення максимумів I і II роду використовують для визначення концентрації поверхнево-активних речовин з чутливістю до 10⁻⁹ моль/л.

Максимуми III і IV роду виникають при використанні твердих електродів.

4.2.4.3. Амперметричне титрування

Залежність сили дифузійного струму при відновленні або окисненні визначуваної речовини на електроді від її концентрації в розчині може бути використана для визначення кінця титрування в титриметричному аналізі. Такий метод носить назву *амперметричне титрування* і належить до непрямих полярографічних методів аналізу.

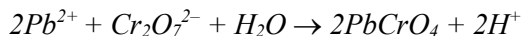
У 1927 році Я. Гейровський запропонував після кожного додавання титранту знімати полярограму і будувати криву титрування. В 1936 році Майер показав, що можна фіксувати струм при постійному потенціалі, який відповідає граничному дифузійному струму і знімати залежність його величини від об'єму стандартного розчину.

При проведенні амперметричного титрування на електроди подають постійну напругу, при якій досягається ділянка граничного дифузійного струму хоча б для однієї з реагуючих речовин або продукту реакції.

Очевидно, для амперметричного титрування можуть використовуватися реакції, в результаті яких змінюється концентрація електродно-активних, тобто, здатних відновлюватися або окиснюватися на індикаторному електроді, речовин. Це реакції осадження, комплексоутворення або окиснення-відновлення.

Аналітичним сигналом в амперметричному титруванні є об'єм титранту в точці еквівалентності, яку знаходять за різким зломом на кривій залежності сили струму від об'єму прилитого титранту. Вид цієї графічної залежності зумовлений здатністю до електродної реакції як визначуваної речовини, так і титранта або продуктів реакції (Рис. 4.30).

Якщо при поданій на електродлітичну комірку напрузі електродноактивними є визначувана речовина і титрант, то гранична сила струму до точки еквівалентності буде зменшуватися, а за точкою – зростатиме (рис. 4.30, а). Така форма залежності має місце, наприклад, при титруванні йонів плюмбуму біхроматом калію:



У тому випадку, коли електродноактивною при заданій напрузі є тільки визначувана речовина, а електродно-неактивною – титрант, сила струму буде падати до точки еквівалентності, а за точкою –

залишатиметься малою і постійною (рис. 4.30, б), як, наприклад, при титруванні йонів нікелю диметилглюксимом (ДМГО).

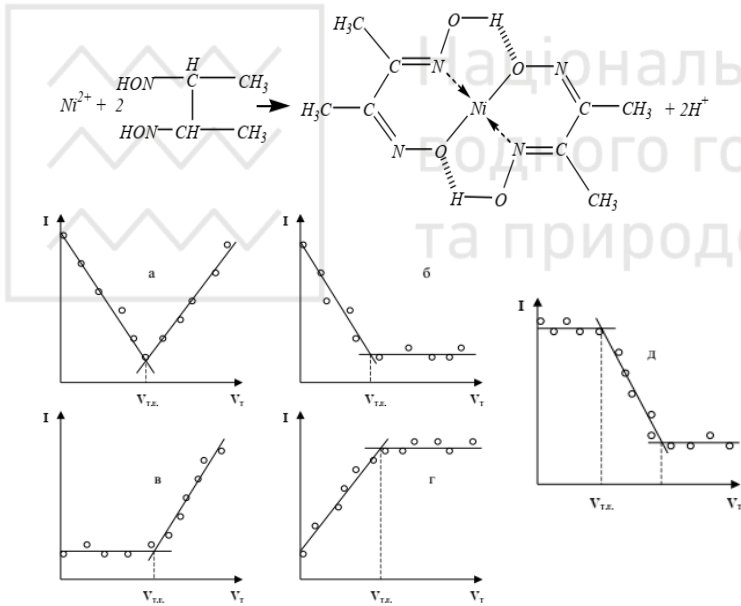
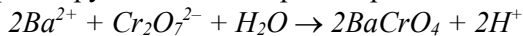
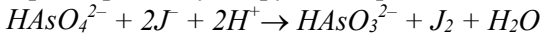


Рис.4.30. Форми кривих амперметричного титрування

У протилежному випадку, тобто коли електродно-активним буде титрант, а електродно-неактивною — визначувана речовина, сила струму до точки еквівалентності буде залишатися малою та постійною і зростатиме за точкою еквівалентності (рис. 4.30, в), як це має місце при титруванні йонів барію біхроматом калію:



На рис. 4.8г наведено залежність, що одержується при амперометричному титруванні арсенатної кислоти йодидом калію:



По мірі відтитрування концентрація вільного йоду, що виділяється як продукт реакції, буде зростати до точки еквівалентності, а за точкою – залишатиметься постійною.

Аналогічним чином буде змінюватися сила струму, зумовленого відновленням йоду на катоді.

Часто застосовують так зване індикаторне амперометричне титрування, яке полягає в тому, що точку еквівалентності при

титруванні електродно-неактивного йона електродно-неактивним титрантом визначають за зменшенням сили струму, зумовленого відновленням на електроді індикаторного йона, як, наприклад, при титруванні йонів Al^{3+} розчином фториду в присутності Fe^{3+} . Йон алюмінію утворює з фторидом міцніший комплекс $[AlF_4]^-$ ($\beta = 7,10$), ніж комплекс $[FeF_4]^-$ ($\beta = 6,10$), тому спочатку відтитровуються йони алюмінію і лише коли весь Al^{3+} відтитрується, починають відтитровуватися йони феруму. Внаслідок цього на кривій залежності сили струму від об'єму титранту спостерігаються два злами (Рис. 4.30, д), що відповідають точкам еквівалентності для Al^{3+} та Fe^{3+} .

Точку еквівалентності в кожному випадку знаходять графічно за перетином двох прямих, що відповідають двом ділянкам титрування – до точки еквівалентності та після точки еквівалентності. Слід зауважити, що лінійність між силою струму та об'ємом титранта зберігається лише тоді, коли можна знехтувати розведенням розчину в електролізері, наприклад, у випадку, коли концентрація титранту на порядок більша від концентрації визначуваного компонента, або коли титруючий реагент генерується електрохімічно. У випадку порушення лінійності для побудови графіка титрування слід розрахувати поправки на розведення за формулою:

$$I_{\text{випр}} = \frac{I_{\text{вим}}(V_n + V_m)}{V_n},$$

де $I_{\text{вим}}$ та $I_{\text{випр}}$ – сила струму виміряна та сила струму виправлена;

V_n та V_m – початковий об'єм розчину та об'єм доданого титранту, мл.

Методом амперометричного титрування можна визначати практично всі елементи періодичної системи та велику кількість органічних сполук. Метод простий і не вимагає складної апаратури.

Основною позитивною якістю методу є висока вибірковість: підбором потенціалу досягають умов, за яких в електрохімічній реакції бере участь лише одна речовина з багатокомпонентної суміші — учасник хімічної реакції.

Амперометрично можна титрувати каламутні та забарвлені розчини.

Метод дозволяє проводити визначення малих кількостей речовин в досить розведених розчинах, бо амперометрична індикація кінця титрування є найчутливішою. Нижня межа визначуваних концентрацій досягає $1 \cdot 10^{-6}$ М.

4.2.4.4. Інші види полярографії

Амальгамна полярографія з накопиченням. У цьому виді полярографії спочатку проводять електроліз розчину визначуваної речовини певний час на стаціонарній ртутній краплі або твердому електроді при потенціалі на 0,2–0,3 В більш негативному, ніж потенціал півхвилі визначуваного катіона. Після цього виділений елемент анодно розчиняють при зміні потенціалу з постійною швидкістю від потенціалу електролізу до нуля, фіксуючи при цьому силу струму.

Полярограма розчинення має вигляд зубця або оберненого піка (Рис. 4.31).

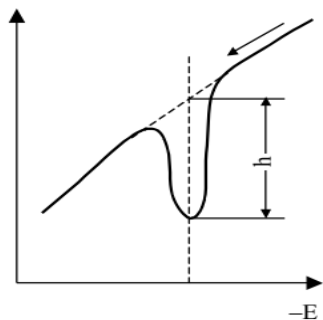


Рис. 4.31. Полярограма анодного розчинення визначуваного йона (стрілкою позначено напрям зміни потенціалу)

Глибина зубця (h) залежить від розмірів краплини ртуті, часу електролізу, швидкості зміни напруги при розчиненні, концентрації визначуваного йона. За постійних умов експерименту глибина зубця пропорційна концентрації визначуваного йона і дозволяє визначити її методом абсолютного калібрування.

Чутливість методу 10^{-7} – 10^{-9} моль/л, точність 5 – 10%. Цей метод використовується для визначення домішок в особливо

чистих речовинах.

Можна визначати декілька катіонів, які відрізняються за потенціалом виділення.

Осцилографічна полярографія. Класична полярографія проводиться при швидкостях зміни потенціалу 0,02–0,4 В/хв, амальгамна 1–2 В/хв, а в осцилографічній полярографії швидкість зміни потенціалу на електроді складає десятки вольт за секунду. Це

дозволяє збільшити чутливість методу, бо зростає сила струму, але для замірів цього струму, що швидко змінюється, не можуть застосовуватись звичайні магнітоелектричні гальванометри через їх інерційність. Тому для реєстрації використовують електронні прилади – осцилографи, в яких полярограма фіксується на екрані електронно-променевої трубки і має вигляд кривої з піком, максимум якого пропорційний концентрації речовини, а потенціал, який відповідає максимуму піка дорівнює потенціалу півхвилі. Чутливість цього варіанту полярографії 10^{-5} - 10^{-6} моль/л.

Зміннострумова полярографія відрізняється від класичної тим, що на електрод разом з лінійною і повільно зростаючою напругою накладається змінна напруга (синусоїдальна або квадратнохвильова) невеликої амплітуди (до 50 мВ). Дифузійний струм при цьому теж містить змінну складову частину, яку можна легко виділити. Це дає можливість зменшити майже до нуля конденсаторний струм, який заважає визначенню малих концентрацій, і завдяки цьому збільшити на порядок (до 10^{-7} моль/л) чутливість методу. Полярограма при цьому має вигляд, як і в осцилографічній полярографії, де висота піка пропорційна концентрації деполаризатора, а потенціал максимуму співпадає з потенціалом півхвилі. На даний час розроблено інші варіанти, які розширюють можливості полярографічних методів аналізу. Випускаються прилади, які дають можливість реалізувати декілька видів полярографії, наприклад, класичну, зміннострумову і амперометричне титрування.

Питання для самоконтролю

1. Основи полярографічних методів аналізу.
2. Види поляризації.
3. Принципова схема полярографічної установки.
4. Переваги та недоліки ртутного краплинного електрода.
5. Полярографічна хвиля. Граничний дифузійний струм.
6. Якісний полярографічний аналіз.
7. Способи проведення кількісного полярографічного аналізу.
8. Причини спотворення форми полярограм, полярографічні максимуми і їх подолання.
9. Амперометричне титрування, його можливості.
10. Способи збільшення чутливості полярографічних методів аналізу.

4.2.5. Хроматографічний метод аналізу

Хроматографічний метод розроблений російським ботаніком М.С. Цветом у 1903 р., але оцінений був значно пізніше. У відповідності з сучасною термінологією метод Цвета – це рідинна адсорбційна хроматографія: на колонці, заповненій кальцій карбонатом, розділяли пігменти рослин. Рухомою фазою був петролейний ефір.

Хроматографія (від грецького слова “хроматос” - колір) - це метод розділення і аналізу сумішей речовин, який ґрунтується на різному розподілі їх між двома фазами, які не змішуються - рухомою і нерухомою. При контакті з поверхнею *нерухомої фази* (НФ) компоненти суміші розподіляються між *рухомою фазою* (РФ) і НФ у відповідності з їх властивостями (адсорбцією, розчинністю тощо). Встановлюється динамічна рівновага, внаслідок чого компоненти досліджуваної суміші речовин частину часу знаходяться у НФ, а частину - у РФ. Вздовж хроматографічної системи рухаються лише ті компоненти, які перебувають у РФ. Складові компоненти суміші володіють різною спорідненістю до РФ і НФ. Речовина, яка сильніше взаємодіє з НФ, буде повільніше рухатися через хроматографічну систему у порівнянні з речовиною, яка слабше взаємодіє з цією фазою.

Для розділення різних речовин НФ повинна мати хоч би одну з чотирьох основних властивостей:

- 1) фізично сорбувати речовини, які знаходяться у РФ;
- 2) хімічно сорбувати речовини, які знаходяться у РФ;
- 3) розчиняти речовини, які розділяють;
- 4) мати пористу структуру і тому утримувати одні речовини і не затримувати інші, залежно від їх розмірів і форми.

Сорбція - це поглинання речовини (сорбату) твердими або рідкими поглиначами (сорбентами). Розрізняють адсорбцію - концентрування речовини на поверхні розділення фаз (адсорбенту) і абсорбцію - поглинання речовини або газової суміші об'ємом твердого тіла або рідини.

Якщо НФ є рідина і досліджувана речовина здатна в ній розчинятись, то вона розподіляється між РФ і НФ. Така хроматографічна система називається розподільною Коли НФ - тверда речовина, здатна адсорбувати визначувану речовину, хроматографію називають адсорбційною.

Залежно від агрегатного стану фаз, типу взаємодії і оформлення розрізняють види хроматографії, представлені у таблиці 4.7.

Залежно від способу розміщення НФ є колонкова і тонкошарова хроматографія. У відповідності з режимом уведення проби у хроматографічну систему розрізняють фронтальну, елюентну і витиснювальну хроматографію. Якщо розчинну суміш безперервно вводять у хроматографічну колонку, то в чистому вигляді можна виділити лише одну речовину, яка найслабше сорбується. Всі решта вийдуть з колонки у вигляді сумішей. Цей метод називається фронтальним. В елюентному режимі пробу вводять у потік РФ (елюент). Склад РФ (елюента) до і після введення залишається незмінним. У процесі руху по колонці компоненти суміші розподіляються на зони. Ці зони по чергово виходять із колонки, розділені зонами чистого елюента. У витиснювальному методі після введення проби і попереднього розділення слабкоактивним елюентом склад елюента змінюється таким чином, що він взаємодіє з НФ сильніше кожного з компонентів аналізованої суміші. Внаслідок цього новий елюент витиснює компоненти, які виходять з колонки в послідовності зростання взаємодії з НФ. У цьому методі зони окремих компонентів змішані.

Таблиця 4.7

Основні види хроматографії

Вид	РФ	НР	Форма	Механізм розподілення
Газова:				
газо-адсорбційна	Г*	Т	К	Адсорбційний
газо-рідинна	Г	Р	К	Розподільний
Рідинна:				
твердо-рідинна	Р	Т	К	Адсорбційний
рідинно-рідинна	Р	Р	К	Розподільний
йONO-рідинна	Р	Т	К	Йонний обмін
Тонкошарова	Р	Т	Тонкий шар	Адсорбційний
	Р	Р	Тонкий шар	Розподільний
Паперова	Р	Р	Листок паперу	Розподільний
Ситова (гель-прникаюча)	Р	Р	К	За розміром молекул

Примітка: *Г – газ; Р – рідина; Т – тверда; К – колонка.

Найпоширеніший елюентний режим хроматографування, який дозволяє одержати в чистому вигляді всі компоненти проби. В рідинній хроматографії використовують також ізократичний і градієнтний режими подачі елюента. В ізократичному режимі склад елюента протягом аналізу не змінюється, у градієнтному режимі склад елюента змінюється за певною програмою.

Йонообмінна хроматографія є різновидністю рідинної хроматографії і в апаратурному оформленні нічим не відрізняється від інших видів рідинної колонкової хроматографії. В основі методу йонообмінної хроматографії лежить реакція обміну йонами між розчином і сорбентом.

Сорбентами використовують спеціальні синтетичні смоли або мінеральні речовини - йонообмінники, які містять активні групи, здатні до обміну йонами з розчином. Йонообмінники є катіоніти (обмінюють катіони) і аніоніти (обмінюють аніони). Катіоніти здатні до обміну катіонів. Залежно від функціональних груп, які беруть участь у йонному обміні, катіоніти поділяють на сильнокислотні (містять групу $-\text{SO}_3 \text{H}^+$), середньокислотні (з групою ортофосфатної кислоти $-\text{PO}_3^- \text{H}^+$) і слабкокислотні ($-\text{COOH}^+$). Випускають катіоніти в Н-формі або в сольовій (протиїони Na^+ , K^+).

Аніоніти здатні обмінювати аніони. Сильноосновні аніоніти містять четвертинну амонієву групу $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$, середньо- і слабкоосновні містять вторинні або третинні протоновані аміногрупи. $-\text{NH}(\text{CH}_3)_2^+$, $-\text{NH}_2(\text{CH}_3)^+$. Випускають аніоніти в ОН-формі (йонообмінником є пдроксид-йон) або в Сl-формі (сольова форма).

Амфоліти можуть обмінюватися як з катіонами, так і з аніонами. Такі диполярні йонообмінники можна одержати, зв'язуючи з матрицею амінокислоти, наприклад, аргінін.

Хелатні смоли можуть зв'язувати метал-йони, утворюючи з ними різної міцності комплекси. Одержують такі йоніти, вводячи в матрицю здатні до комплексоутворення функціональні групи (наприклад, залишки цитратної чи тартратної кислоти, ЕДТА та інші ліганди, які утворюють лабільні комплекси з метал-йонами). Можливе введення в йоніт груп, селективно взаємодіючих лише з невеликим числом йонів. Наприклад, смоли з групами $-\text{CH}_2-\text{SH}$

селективно зв'язують метал-йони, утворюючи малорозчинні сульфідні.

Загальною властивістю всіх йонітів є їх можливість відокремлювати елекіроліти від неелектролітів. Вимоги до йонообмінників, які використовують у хроматографічному аналізі:

- 1) не розчиняються в рухомій фазі;
- 2) стійкі до дії кислот і основ;
- 3) містять достатню кількість йоногенних груп;
- 4) досить механічно міцні.

Важливою характеристикою йонітів є їх обмінна ємність. Повна обмінна ємність визначається числом груп, які беруть участь в обміні і які припадають на 1 г сухого йоніту, відмитого від сторонніх сорбованих речовин. Ємності йонообмінників, які випускає промисловість, знаходяться в межах 1-10 ммоль екв/г. Для катіонообмінників ємність оцінюється за числом катіонів, для аніонітів — за аніонами, для амфотерних іонітів – окремо за йонами двох видів.

Ємність сильнокислотних і сильноосновних йонітів не залежить від рН середовища, в якому проходить йонний обмін. Для слабокислотних і слабоосновних йонітів ємність сильно залежить від рН розчину, а також від концентрації і природи йонів, які обмінюються. Ємність слабких йонітів визначається числом йонізованих при даній кислотності розчину функціональних груп. Порівняти ємності двох слабких йонітів можна лише за строго визначених умов (кислотність, температура і т.п.). Чим більша обмінна ємність, тим більшу пробу можна ввести в колонку, не допускаючи “проскакування” йонів. Тому одним із видів обмінної ємності є ємність до “проскакування”, яка визначається експериментально за появою цього йона у рухомій фазі, яка витікає з колонки.

В йонообмінній хроматографії рухомою фазою використовують водні буферні розчини. Змінюючи концентрацію гідроген(H^+)-йонів, вид буферу і йонну силу, можна змінити селективність системи. Слабкі кислоти і основи знаходяться в йонізованому стані при певному значенні рН середовища. Тому від концентрації гідроген(1^+)-йонів в елюенті . залежить, чи будуть брати участь ці сполуки в йонному обміні чи пройдуть через колонку у вигляді недисоційованих молекул. Значення рН елюента має вплив і на

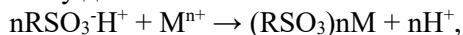
обмінну ємність слабких йонітів, збільшуючи або зменшуючи число йонних центрів, здатних до обміну. На ємність йоніту має вплив йонна сила елюенту. Присутність сторонніх йонів зміщує рівновагу йонного обміну за участю визначуваного йона, в результаті чого утримування цього йона йонообмінником зменшується.

При розділенні метал-йонів на хелатних смолах, регулюючи рН, також можна підвищити селективність системи. При підвищенні кислотності розчину зв'язуватися в комплекси з лігандами будуть лише ті метал-йони, які здатні до утворення міцних сполук.

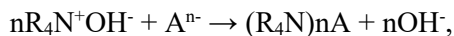
Переважає більшість речовин може бути розділена і проаналізована за допомогою хроматографічних методів. В аналітичній хімії органічних сполук, яких у сотні тисяч разів більше, ніж неорганічних, хроматографія є ведучим методом. Для проведення хроматографічного аналізу використовують як найпростіші, так і досить складні прилади. Деякі види хроматографії (паперова, тонкошарова та ін.) не потребують якихось складних приладів, і комплект пристосувань для їх проведення може бути легко зібраний у будь-якій лабораторії. Більш складними є прилади для газової хроматографії, які серійно випускає промисловість.

Йонообмінну хроматографію широко використовують для аналізу органічних сполук, які іонізують (кислоти, аміни, амінокислоти, компоненти нуклеїнових кислот і т.п.). Для аналізу амінокислот створені автоматичні аналізатори, які у процесі хроматографування змінюють рН елюента, йонну силу, вводять необхідні реагенти.

Одержання катіоніту або аніоніту. Для проходження реакцій обміну катіоніти повинні містити H^+ -йони, які здатні обмінюватися на катіони, тобто катіоніт повинен бути в H -формі, а аніоніти повинні бути в OH^- або Cl^- формі, тобто містити OH^- - чи Cl^- -йони, які здатні обмінюватися на аніони. Загальний вигляд рівняння реакції йонного обміну для катіонообмінника:



а для аніонообмінника:



де RSO_3^- і R_4N^+ - високомолекулярні аніон і катіон.

При відсутності побічних реакцій (гідролізу, полімеризації тощо) процес йонного обміну стехіометричний. У цьому основна

відмінність йонообмінної хроматографії від молекулярної адсорбційної і розподільної.

Переводять йонообмінники в Н- чи ОН-форму обробкою сорбента розчином HCl чи NaOH . Катіоніти замочують при перемішуванні розчином HCl з масовою часткою речовини HCl 3% протягом 12 год, а потім промивають дистильованою водою. Аніоніти замочують на 12 год розчином HCl з масовою часткою речовини HCl 3%, а потім промивають дистильованою водою. Якщо необхідно одержати пдроксидну форму, хлоридну форму обробляють протягом 2-4 год розчином NaOH з масовою часткою речовини NaOH 2%, а потім промивають дистильованою водою.

Підготовка катіонітної колонки. Приготовленим сорбентом заповнюють хроматографічну колонку (рис.4.32). При цьому на дно колонки кладуть ватний тампон або скляну пластинку. Колонку

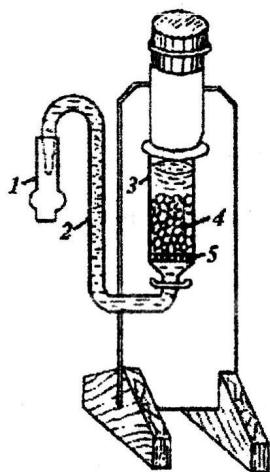


Рис.4.32. Зовнішній вигляд хроматографічної колонки:

1 – сміть з дистильованою водою; 2,3 – сполучені трубки;
4 – скляна вата; 5 – скляна пластинка

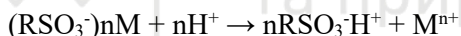
заповнюють дистильованою водою, а потім змивають з колби в колонку сорбент, слідкуючи, щоб між частинками сорбента не попали пухирці повітря Коли шар сорбента досягне висоти 8-10 см, заповнення зупиняють і поверх шару сорбента поміщають ватний тампон. Сорбент промивають у колонці дистильованою водою до нейтральної реакції води, яка витікає з колонки, і приступають до хроматографування.

Методика хроматографування. Через колонку пропускають точний об'єм (5-10 cm^3) аналізованого розчину зі швидкістю витікання рідини 20-25 крапель за 1 хв. Після внесення в колонку аналізованого розчину, колонку промивають дистильованою водою до нейтральної реакції, збираючи

промивні води в колбу для титрування.

Проведення титрування. Весь зібраний елюат титрують з мікробюретки (бюретки) кислотою або лугом. Кількість речовини еквівалента титранту еквівалентна кількості речовини еквівалента, яку аналізують.

Регенерація йонообмінника. Через колонку з катіоном пропускають розчин HCl з масовою часткою речовини HCl 3%, а через колонку з аніоном - розчин NaOH з масовою часткою речовини 2%. При цьому відбувається відновлення H- і OH-форм йонообмінників. Приклад: рівняння реакції регенерації йонообмінника:



ДОДАТОК 1

Групи періодів	VIII									
	I (H)	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		IX
1	Li Літій 7,0122	Be Берилій 9,0122	B Бор 10,81	C Вуглець 12,01	N Азот 14,0067	O Оксиген 15,9994	F Фтор 18,998	Ne Неон 20,18	He Гелій 4,003	
2	Na Натрій 22,99	Mg Магній 24,305	Al Алюміній 26,98	Si Силіцій 28,09	P Фосфор 30,97	S Сірка 32,07	Cl Хлор 35,45	Ar Аргон 39,95	Ca Кальцій 40,08	
3	K Калій 39,098	Ca Кальцій 40,08	Sc Скандій 44,96	Ti Титаній 47,88	V Ванадій 50,94	Cr Хроменій 51,996	Mn Манган 54,94	Fe Залізо 55,85	Co Кобальт 58,93	Ni Нікель 58,69
4	Cu Мідь 63,55	Zn Цинк 65,39	Ga Галій 69,72	Ge Германій 72,59	As Арсен 74,92	Se Селен 78,96	Br Бром 79,90	Kr Криптон 83,80	Rb Рубідій 85,47	Sr Стронцій 87,62
5	Ag Срібло 107,87	Cd Кадмій 112,41	In Індій 114,82	Sn Станум 118,71	Sb Стибій 121,75	Te Телур 127,60	I Йод 126,90	Xe Ксенон 131,29	Cs Цезій 132,91	Ba Барій 137,33
6	Au Золото 196,97	Hg Ртуть 200,59	Tl Талій 204,38	Pb Свинець 207,2	Bi Вісмут 208,98	Po Полоній [209]	At Астат [222]	Rn Радон [222]	Os Осмій 190,23	Ir Ірідій 192,22
7	Fr Францій [223]	Ra Радій [226]	Ac** Актиній [227]	Th Торій [232]	Pa Палладій [231]	U Уран [238]	Np Нептуній [237]	Pu Плутоній [244]	Am Америцій [243]	Cm Куріум [247]
вміщ. оксиди	R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	RN ₃	RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄		
вміщ. водневі сполуки				RH ₄	RH ₃	RH ₂	RH			
58	Ce Церій 140,11	Pr Прометій 140,91	Pm Самарій [145]	Eu Європій 151,96	Gd Гадоліній 157,25	Tb Тербій 158,93	Dy Диспрозій 162,50	Ho Гольмій 164,93	Er Ерній 167,26	Tm Тулій 168,93
59										
60										
61										
62										
63										
64										
65										
66										
67										
68										
69										
70										
71										
72										
73										
74										
75										
76										
77										
78										
79										
80										
81										
82										
83										
84										
85										
86										
87										
88										
89										
90										
91										
92										
93										
94										
95										
96										
97										
98										
99										
100										
101										
102										
103										
104										
105										
106										
107										
108										
109										
110										
111										
112										
113										
114										
115										
116										
117										
118										
119										
120										

ДОДАТОК 2

Масові частки та густини розчинів основ та солей

$\omega, \%$	Густина розчину, g/cm^3 (g/ml)					
	<i>NaOH</i>	<i>KOH</i>	<i>NH₃•H₂O</i>	<i>HCl</i>	<i>NaCl</i>	<i>KCl</i>
0	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998
1	1,01	1,008	0,994	1,003	1,005	1,004
2	1,021	1,016	0,990	1,008	1,012	1,011
3	1,032	1,024	0,984	1,012	1,020	1,017
4	1,043	1,033	0,981	1,018	1,027	1,024
5	1,054	1,041	0,977	1,023	1,034	1,030
6	1,065	1,048	0,973	1,028	1,041	1,037
7	1,076	1,055	0,969	1,033	1,049	1,043
8	1,087	1,064	0,965	1,038	1,056	1,050
9	1,098	1,072	0,961	1,043	1,063	1,057
10	1,109	1,080	0,958	1,047	1,071	1,063
12	1,131	1,099	0,950	1,057	1,086	1,077
14	1,153	1,116	0,943	1,067	1,101	1,090
16	1,175	1,137	0,936	1,078	1,116	1,104
18	1,197	1,154	0,930	1,088	1,132	1,118
20	1,219	1,173	0,923	1,098	1,148	1,133
22	1,241	1,193	0,916	1,108	1,164	1,147
24	1,263	1,217	0,910	1,119	1,180	1,162
26	1,285	1,238	0,904	1,129	1,197	
28	1,306	1,267	0,898	1,139		
30	1,328	1,285	0,892	1,149		
32	1,349	1,307		1,159		
34	1,370	1,331		1,169		
36	1,390	1,355		1,179		
38	1,410	1,382		1,189		
40	1,430	1,408		1,198		

ДОДАТОК 3

Масові частки та густини розчинів кислот

<i>ω, %</i>	<i>H₂SO₄</i>	<i>HNO₃</i>	<i>CH₃COOH</i>	<i>ω, %</i>	<i>H₂SO₄</i>	<i>HNO₃</i>
1	1,002	1,004	1,000	52	1,415	1,322
2	1,010	1,010	1,001	54	1,436	1,334
4	1,024	1,021	1,004	56	1,456	1,346
6	1,037	1,032	1,007	58	1,478	1,356
8	1,052	1,043	1,011	60	1,501	1,367
10	1,066	1,054	1,013	62	1,520	1,377
12	1,080	1,067	1,015	64	1,543	1,387
14	1,094	1,078	1,018	66	1,559	1,397
16	1,109	1,091	1,021	68	1,588	1,406
18	1,125	1,104	1,024	70	1,611	1,414
20	1,140	1,116	1,026	72	1,634	1,422
22	1,156	1,129	1,029	74	1,653	1,430
24	1,170	1,142	1,031	76	1,681	1,438
26	1,186	1,154	1,034	78	1,705	1,445
28	1,202	1,167	1,036	80	1,728	1,453
30	1,218	1,181	1,038	82	1,750	1,460
32	1,234	1,194	1,041	84	1,770	1,466
34	1,252	1,207	1,043	86	1,788	1,473
36	1,269	1,221	1,045	88	1,801	1,478
38	1,287	1,234	1,047	90	1,815	1,483
40	1,304	1,247	1,049	92	1,826	1,488
42	1,321	1,260	1,051	94	1,832	1,492
44	1,338	1,273	1,053	96	1,836	1,496
46	1,357	1,286	1,054	98	1,837	1,502
48	1,377	1,298	1,056	100	1,834	1,514
50	1,396	1,310	1,058			

ДОДАТОК 4

Фактори перерахунку у гравіметричному аналізі

Речовина, яку визначають	Множник		Речовина, яку визначають	Множник	
	F	lg F		F	lg F
Ag : AgCl	0,7526	8765	Na : NaCl	0,3934	5948
2Al : Al ₂ O ₃	0,5292	7237	Na ₂ O : 2NaCl	0,5303	7245
Al ₂ O ₃ : 2Al(C ₉ H ₆ ON) ₃	0,1109	0448	Ni : Ni(C ₄ H ₇ N ₂ O ₂) ₂	0,2032	3079
Al ₂ O ₃ : 2AlPO ₄	0,4180	6212	2P : MgP ₂ O ₇	0,2783	4445
Ba : BaSO ₄	0,5884	7697	2PO ₄ : Mg ₂ P ₂ O ₇	0,8535	9312
C : CO ₂	0,2729	4360	P ₂ O ₅ : Mg ₂ P ₂ O ₇	0,6379	8047
Ca : CaO	0,7147	8541	Pb : PbSO ₄	0,6832	8345
Ca : CaSO ₄	0,2944	4689	Pb : PbCrO ₄	0,6311	8070
Ca : CaC ₂ O ₄ · H ₂ O	0,3838	5841	S : BaSO ₄	0,1374	1380
Cl : AgCl	0,2474	3934	SO ₄ : BaSO ₄	0,4116	6144
2F : CaF ₂	0,4867	6872	H ₂ SO ₄ : BaSO ₄	0,4202	6234
2Fe : Fe ₂ O ₃	0,6938	8412	Si : SiO ₂	0,4674	6697
I : AgI	0,5405	7328	Sn : SnO ₂	0,7876	8963
K : KCl	0,5245	7197	Th : ThO ₂	0,8788	9439
K ₂ O : K ₂ PtCl ₆	0,1938	2874	Ti : TiO ₂	0,5995	7778
2Mg : Mg ₂ P ₂ O ₇	0,2184	3393	3U : U ₃ O ₈	0,8480	9284
MgO : Mg(C ₉ H ₆ ON) ₂	0,1289	4171	W : WO ₃	0,7930	8993
Mo : PbMoO ₄	0,2613	4171	2Zn : Zn ₂ P ₂ O ₇	0,4291	6326
			2Zn : Zn(C ₇ H ₆ O ₂ N) ₂	0,1936	2869

ДОДАТОК 5

Найважливіші кислотно-основні індикатори

Індикатор	Концентрація, %	Розчинник	Інтервал переходу, рН і забарвлення індикатора	pT індикатора
Метилловий оранжевий (метилоранж, геліантин, оранж III)	0,1	Вода	3,1 – 4,4 червоне оранжево-жовте	4
Метилловий червоний (метил рор)	0,1 і 0,2	60% етанол	4,2 – 6,2 червоне жовте	5
Фенолфталеїн	0,1 і 1,0	60% спирт	8,2 – 10 безбарвне малинове	9
Тимолфталеїн	0,1 0,04	90% спирт 50% спирт	9,3 – 10,5 безбарвне синє	10

ДОДАТОК 6

Густина і концентрації деяких реактивів, які поступають у торгівлю

Реактив	Концентрація		
	Густина за 20° С (г/см ³)	г/100 г розчину (мас.%)	моль/дм ³
Амоніак розчин, конц.	0,901-0,907	25,0-27,0	13,32-14,28
Бромідна кислота	1,486	46,85	8,60
Йодидна кислота	1,50-1,55	45,3-45,8	5,31-5,55
Нітратна (V) кислота, «міцна»	1,372-1,405	60,7-68,0	13,28-15,16
Нітратна (V) кислота, «слабка»	1,337-1,367	54,0-60,0	11,41-13,02
Етанова кислота льодяна, х. ч.	≤ 1,0503	≥ 99,8	≥ 17,45
Етанова кислота, ч.д.а. і ч.	≤ 1,0549	≥ 98	≥ 17,21
Сульфатна (VI) кислота	1,83-1,835	93,56-95,00	17,46-17,88
Ортофосфатна (V) кислота, ч.д.а.	≥ 1,719	≥ 88	≥ 15,43
Флуоридна кислота ч.д.а.	≥ 1,128	≥ 40	≥ 22,55
Флуоридна кислота ч.	≥ 1,110	≥ 35	≥ 19,52
Хлоридна (VII) кислота	1,206-1,220	30,0-31,61	3,60-3,84
Хлоридна кислота	1,171-1,185	35,0-38,0	11,27-12,38

ДОДАТОК 7

Йонний добуток води за температур від 0 до 100° С

t, °C	K _w	$\sqrt{K_w}$	t, °C	K _w	$\sqrt{K_w}$
0	$0,11 \cdot 10^{-14}$	$0,33 \cdot 10^{-7}$	30	$1,48 \cdot 10^{-14}$	$1,20 \cdot 10^{-7}$
20	$0,69 \cdot 10^{-14}$	$0,83 \cdot 10^{-7}$	80	$25,1 \cdot 10^{-14}$	$5,01 \cdot 10^{-7}$
25	$1,00 \cdot 10^{-14}$	$1,00 \cdot 10^{-7}$	100	$55,0 \cdot 10^{-14}$	$7,41 \cdot 10^{-7}$

ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Алексеев В. Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972.– 486с.
2. Бабко А.К., Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В., Рябушко О.П. Физико-химические методы анализа. – М.: Высшая школа, 1968. - 336 с.
3. Васильев В. П. Аналитическая химия. – М.: Высшая школа, 1989. – ч. I –320 с.; ч. II –384с.
4. Загальна та неорганічна хімія: Практикум / Слободяник М.С., Улько Н.В., Бойко К.М., Самійленко В.М. – К.: Либідь, 2004. – 336с.
5. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н. и др. Основы аналитической химии. – М.: Высшая школа, 1999. - 396с.
6. Лабораторная техника органической химии; пер. с чеш. В.А. Вавера; под. ред. Б. Кейла. – М.: Мир, 1966. – 751с.
7. Логинов Н.Я, Воскресенский А.Г., Солодкин И.С. Аналитическая химия. – М.: Просвещение, 1979. – 304с.
8. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Калабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища. – К.: Либідь, 1996. – 304с.
9. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. – М.: Химия, 1990. – т. I – 480 с; т. II – 366с.
10. Повстяной М.В., Шевряков М.В., Яковенко Б.В. Аналітична хімія. Теоретичні основи якісного та кількісного аналізу. – Херсон: –ХНТУ, 2009.– 290с.
11. Практикум по неорганической химии: учеб. пособие для студентов пед. ин-тов / [Л.В. Бабич, С.А. Балезин, Ф.Б. Глинка и др.]. – [4-е изд.]. – М.: Просвещение, 1991. – 320с.
12. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Кількісний аналіз. – К.: ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2006. – 544с.
13. Шевряков М.В., Повстяной В.М. Лабораторні роботи з аналітичної хімії. Кількісний аналіз. – Херсон: ПП Вишемирський В.С., 2009. – 84с.
14. Шевряков М.В., Повстяний М.В., Яковенко Б.В., Попович Т.А. Аналітична хімія. Теоретичні основи якісного та кількісного аналізу. – Херсон: Айлант, 2011.– 404с.