

Худоярова О.С.

Аналітична хімія

Кількісний аналіз

Навчальний посібник
для студентів педагогічних закладів вищої освіти,
які навчаються за спеціальністю 102 Хімія,
014.06 Середня освіта (Хімія),
014.05 Середня освіта (Біологія),
091 Біологія, 014.15 Середня освіта (Природничі науки)

ВІННИЦЯ - 2022

УДК 543 (075.8)

X 98

Рекомендовано до видання

Вченою радою Вінницького державного педагогічного університету імені Михайла

Коцюбинського

(протокол № 12 від 20 квітня 2022 року)

Худоярова О.С.

X 98 Аналітична хімія. Кількісний аналіз: навчальний посібник для студентів педагогічних закладів вищої освіти, які навчаються за спеціальністю 102 Хімія, 014.06 Середня освіта (Хімія), 014.05 Середня освіта (Біологія), 091 Біологія, 014.15 Середня освіта (Природничі науки) / О.С. Худоярова – Вінниця: ВДПУ, 2022. – 124 с.

Рецензенти:

Марчак Тетяна Віталіївна – кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри біологічної та загальної хімії Вінницького національного медичного університету імені М.І. Пирогова;

Дабіжук Тетяна Михайлівна – кандидат біологічних наук, доцент, доцент кафедри хімії та методики навчання хімії Вінницького державного педагогічного університету імені Михайла Коцюбинського.

У навчальному посібнику розглянуті основні питання, необхідні для формування професійних якостей майбутніх бакалаврів хімії, вчителів хімії, хіміків, фахівців з хімічного контролю об'єктів довкілля, харчових продуктів та лікарських препаратів. Розглядаються теоретичні основи кількісного аналізу, методи аналізу, практичне застосування методів кількісного аналізу. Пропонується великий вибір лабораторних робіт, в тому числі з аналізу реальних зразків. Особливу увагу приділено питанням організації самостійної роботи студентів та поточного контролю знань.

Навчальний посібник призначений для студентів педагогічних закладів вищої освіти, які навчаються за спеціальністю 102 Хімія, 014.06 Середня освіта (Хімія), 014.05 Середня освіта (Біологія), 091 Біологія, 014.15 Середня освіта (Природничі науки). Посібник може бути використаний студентами різних навчальних закладів вищої освіти, для яких аналітична хімія є профільною дисципліною.

УДК 543 (075.8)

© О.С. Худоярова 2022

ЗМІСТ

Вступ	5
Техніка безпеки роботи в лабораторії аналітичної хімії.....	7
Тема «Гравіметричний аналіз».....	9
Лабораторна робота №1. Визначення кристалізаційної води в мідному купоросі $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ методом непрямой відгонки.....	11
Лабораторна робота № 2. Визначення масової частки сульфат-іонів у магній сульфаті методом осадження.....	12
Лабораторна робота № 3. Визначення масової частки феруму в кристалогідраті ферум(II) сульфату методом осадження.....	15
Контрольні питання.....	17
Задачі для самостійного розв'язування.....	18
Тестові завдання.....	19
Тема «Титриметричний (об'ємний) аналіз».....	25
Задачі для самостійного розв'язування.....	29
Тема «Метод кислотно–основного титрування (метод нейтралізації)».....	31
Лабораторна робота № 4. Приготування робочого розчину хлоридної кислоти.....	33
Лабораторна робота № 5. Приготування вихідного (стандартного) розчину бури.....	34
Лабораторна робота № 6. Встановлення концентрації розчину HCl	35
Лабораторна робота № 7. Приготування робочого розчину NaOH	36
Лабораторна робота № 8. Приготування вихідного (стандартного) розчину оксалатної кислоти.....	36
Лабораторна робота № 9. Встановлення концентрації розчину NaOH	37
Лабораторна робота № 10. (КЕЗ). Визначення вмісту етанової кислоти.....	38
Лабораторна робота № 11. (КЕЗ). Визначення складу та вмісту соди.....	38
Лабораторна робота № 12. Визначення кислотного числа індустриальних олив.....	39
Контрольні питання.....	40
Задачі для самостійного розв'язування.....	40
Тестові завдання.....	42
Тема: «Методи окислювально–відновного титрування (редоксиметрії)».....	49
Перманганатометрія.....	52
Лабораторна робота № 13. Приготування робочого розчину калію перманганату.....	53
Лабораторна робота № 14. Встановлення концентрації вихідного розчину калію перманганату.....	54
Лабораторна робота № 15. (КЕЗ). Визначення вмісту гідроген пероксиду.....	54
Лабораторна робота № 16. Визначення окислювальності води.....	56
Контрольні питання	56
Задачі для самостійного розв'язування.....	56
Йодометрія.....	59
Лабораторна робота № 17. Приготування вихідного розчину натрію тіосульфату.....	60
Лабораторна робота № 18. Приготування вихідного розчину калію біхромату.....	61
Лабораторна робота № 19. Встановлення концентрації розчину натрію тіосульфату....	61

Лабораторна робота № 20. (КЕЗ). Визначення вмісту міді.....	62
Лабораторна робота № 21. Визначення «активного» хлору у воді чи хлорному вапні....	62
Лабораторна робота № 22. Визначення сорбційної активності сорбентів за йодом.....	63
Лабораторна робота № 23. Визначення концентрації сульфід- та гідросульфід-іонів.....	63
Контрольні питання.....	64
Задачі для самостійного розв'язування.....	64
Тестові завдання.....	67
Тема «Методи осаджувального титрування».....	70
Лабораторна робота № 24. Виготовлення розчину аргентум нітрату і встановлення його титру способом Мора.....	73
Лабораторна робота № 25. Приготування стандартного розчину NH_4CNS (KCNS) та їх стандартизація.....	74
Лабораторна робота № 26. Визначення іонів хлору за методом Фольгарда.....	75
Контрольні питання.....	75
Задачі для самостійного розв'язування.....	76
Тестові завдання.....	78
Метод «Комплексиметрія. Комплексонометрія».....	82
Лабораторна робота № 27. Визначення загальної твердості води комплексонометричним методом.....	84
Лабораторна робота № 28. Визначення концентрації іонів Cu(II)	84
Контрольні питання.....	85
Задачі для самостійного розв'язування.....	87
Тестові завдання.....	88
Тема «Фізичні та фізико-хімічні(інструментальні) методи аналізу».....	92
Фотометричний метод аналізу	
Лабораторна робота № 29. Визначення вмісту заліза фотометричним методом.....	96
Контрольні питання.....	99
Задачі для самостійного розв'язування.....	99
Потенціометричний метод аналізу	
Лабораторна робота № 30. Потенціометричне визначення рН розчинів.....	106
Задачі для самостійного розв'язування.....	106
Хроматографічні методи аналізу.....	109
Лабораторна робота № 31. Визначення концентрації натрій хлориду методом іонообмінної хроматографії.....	111
Контрольні питання.....	112
Тема «Статистична обробка результатів аналізу».....	112
Підсумкові тестові завдання з дисципліни.....	114
Питання до екзамену (заліку).....	123
Рекомендована література.....	124

ВСТУП

Аналітична хімія є однією з фундаментальних хімічних дисциплін, яка закладає основи для подальшого вивчення інших хімічних та біологічних дисциплін. *Метою* викладання аналітичної хімії як навчальної дисципліни є засвоєння студентами теоретичних основ хімічного аналізу та оволодіння навичками його виконання. *Завданням* кількісного аналізу є визначення кількісних співвідношень між складовими частинами системи, тобто визначення вмісту основного компонента, складових частин або домішок. Результати аналізу дають можливість встановити хімічні формули синтетичних і природних сполук, оцінити відповідність різноманітних матеріалів вимогам виробництва.

Аналітична хімія тісно пов'язана з різними галузями виробництва. Хімічний аналіз застосовується для контролю якості сировини, напівпродуктів і готової продукції. Жоден матеріал не потрапляє до виробництва і жодна продукція не випускається без хімічного контролю.

Сучасна аналітична хімія використовує понад 50 різних методів аналізу, які об'єднують у три великі групи – хімічні, фізико-хімічні та фізичні.

Хімічні методи ґрунтуються на хімічних реакціях (кисотно-основних, окисно-відновних, осадження та комплексоутворення), які супроводжуються наочним ефектом, наприклад, зміною забарвлення розчину, виділенням газу, випадінням осаду тощо. Такі зовнішні ефекти називають *аналітичним сигналом*. В результаті виконання хімічних реакцій в кількісному аналізі вимірюють масу одержаного продукту або об'єм реактиву відомої концентрації, витраченого на взаємодію з речовиною, що аналізують. До хімічних методів аналізу відносяться *гравіметричний* і *титриметричний* аналізи. Ці методи називають класичними. У гравіметричному методі аналізу важливе значення має точне вимірювання маси дослідного компонента. Гравіметричний метод нескладний у виконанні, має високу точність та відтворюваність, проте достатньо тривалий та трудомісткий. Титриметричні методи ґрунтуються на точному вимірюванні об'єму реактиву відомої концентрації, витраченого на певне визначення. Методи прості у виконанні, характеризуються високою точністю та відтворюваністю. Для визначення кінця титрування необхідна наявність індикаторів.

Найважливіші вимоги, яким повинні відповідати хімічні аналітичні реакції, що використовуються у кількісному аналізі :

- реакції повинні перебігати швидко, необоротно («до кінця»), по можливості за кімнатної температури;
- вихідні речовини, що вступають в реакцію, повинні реагувати в строго стехіометричних співвідношеннях, без побічних процесів;
- домішки не повинні заважати проведенню кількісного аналізу.

Фізичні методи аналізу ґрунтуються на вимірюванні фізичних властивостей речовини, що безпосередньо залежать від природи атомів, їх концентрації. При цьому хімічні реакції, які можуть мати місце під час аналізу, не беруться до уваги. Прикладом аналітичного сигналу може бути інтенсивність випромінювання світла, радіоактивне випромінювання тощо.

Фізико-хімічні методи аналізу ґруновані на зміні фізичних властивостей системи, які відбуваються в результаті хімічних та електрохімічних реакцій. Інтенсивність сигналу залежить від вмісту дослідного компонента.

Фізичні та фізико-хімічні методи аналізу часто поєднують в групу **інструментальних** методів аналізу. До переваг інструментальних методів можна віднести: високу чутливість, точність, можливість автоматизації та комп'ютеризації, можливість проведення аналізу на відстані, проведення аналізу без руйнування зразку тощо. Недоліками методів аналізу цієї групи є: складність апаратурного оснащення та необхідність використання еталонів та стандартних зразків.

Запропонований навчальний посібник укладено відповідно до навчальної програми з аналітичної хімії для студентів спеціальності 102 Хімія, 014.06 Середня освіта (Хімія), 014.05 Середня освіта (Біологія), 091 Біологія, 014.15 Середня освіта (Природничі науки). Посібник може бути використаний студентами різних навчальних закладів вищої освіти, для яких аналітична хімія є профільною дисципліною.

В навчальному посібнику розглядаються теоретичні основи кількісного аналізу, методи аналізу (хімічні, фізичні та фізико-хімічні), практичне застосування методів кількісного аналізу. Пропонується великий вибір лабораторних робіт, в тому числі з аналізу реальних зразків. Навчальний посібник містить більшу кількість лабораторних робіт ніж це дозволяє плановий обсяг академічних годин. Це дає можливість виконувати студентам лабораторні роботи за вибором. Особливу увагу приділено питанням організації самостійної роботи студентів та поточного контролю знань.

Правила техніки безпеки роботи в лабораторії аналітичної хімії

В курсі аналітичної хімії центральне місце займають лабораторні роботи. Робота в лабораторії аналітичної хімії передбачає використання хімічних реактивів. Оскільки більшість речовин, з якими працюють студенти, є в тій чи іншій мірі небезпечними, тому праця в лабораторії аналітичної хімії пов'язана з деякою небезпекою. Кожний працюючий у лабораторії аналітичної хімії незалежно від характеру експерименту повинен до початку робіт:

- знати основні правила техніки безпеки роботи в аналітичній лабораторії;
- познайомитися з лабораторним обладнанням;
- познайомитися з інструкцією до лабораторної роботи.

Основні правила техніки безпеки:

1. Забороняється працювати одному в лабораторії, оскільки в разі нещасного випадку нікому буде подати допомогу потерпілому і ліквідувати наслідки нещастя.
2. Необхідно знати, де знаходяться в лабораторії електроприлади. Під час роботи не залишати без нагляду електроприлади.
3. Необхідно знати, де знаходяться в лабораторії засоби пожежогасіння (ящик з просіяним піском та совком для нього, протипожежна ковдра, заряджений вогнегасник).
4. Кожний працюючий повинен знати, де знаходиться аптечка, яка містить (H_3BO_3 , NaHCO_3 , етанол (етиловий спирт), йод, вата, бинти, пластир, мазь від опіків) та як надавати першу медичну допомогу.
5. Категорично забороняється в лабораторії їсти, пити воду, зберігати продукти харчування.
6. Не можна приступати до роботи, поки не засвоїш всієї техніки її виконання.
7. Всі досліди виконують лише в чистому посуді.
8. Після кожного експерименту посуд зразу ж необхідно помити.
9. Під час роботи необхідно дотримуватись чистоти, охайності.
10. Слідкувати, щоб речовини не потрапляли на руки та обличчя, тому що деякі з них (кислоти, луги та ін.) викликають руйнування шкіри і слизових оболонок.
11. Категорично забороняється брати речовини руками і пробувати їх на смак. Нюхати речовини можна, лише обережно направляючи на себе газу чи пару легкими рухами рук. Не можна нахилитися над посудом і вдихати на повні груди.
12. Гарячі предмети потрібно ставити на керамічну плитку.
13. Необхідно використовувати пробіркотримач при нагрівання розчинів в пробірках. Уникати перегрівання рідини. Використовувати водяні бані.
14. Економно витратити реактиви, дистильовану воду, електроенергію.
15. Після закінчення роботи необхідно вимкнути воду, електроенергію.
16. Банки, склянки чи інший посуд для зберігання реактивів повинні мати етикетки з назвою речовини.
17. У спеціально призначений посуд з етикеткою «Відпрацьовані розчини» виливають залишки кислот, використані розчини сульфідних сполук, сполук Меркурію, Аргентуму, розчину йоду.
18. Після закінчення роботи необхідно ретельно помити руки.

Правила роботи з небезпечними, токсичними і вогнебезпечними речовинами

1. Всі роботи з небезпечними і токсичними речовинами (наприклад, бромом, хлороформом, ацетоном, бенzenом, толуеном, нітроген (IV) оксидом (NO₂) тощо) необхідно проводити лише у витяжній шафі, в захисних окулярах і в рукавичках.
2. Досліди з вогнебезпечними речовинами (наприклад, етером, естером, ацетоном, бенzenом тощо) виконувати подалі від вогню і включених електроплиток. Легкозаймисті рідини можна нагрівати лише на попередньо нагрітій водяній бані.

Перша допомога при опіках та отруєннях

1. При попаданні на шкіру розчинів концентрованих кислот, потрібно уражене місце протерти сухою серветкою, а потім змити великою кількістю води та обробити розбавленим розчином питної соди.
2. При попаданні розчину лугу необхідно уражене місце промити водою до зникнення відчуття мильної слизькості, а потім обробити розбавленим розчином етанової кислоти.
3. При пошкодженні одягу та взуття кислотою чи лугом поступають аналогічним чином.
4. При теплових опіках необхідно зробити примочки етанолом (етиловим спиртом) або розбавленим розчином калій перманганату.
5. При необхідності звернутися до лікаря.

Робоче місце

1. В лабораторії аналітичної хімії кожен студент працює індивідуально. Для цього є все необхідне обладнання та реактиви.
2. За кожним студентом закріплюється робоче місце на лабораторному столі. Студент відповідає за порядок на закріпленому місці і за збереження обладнання.
2. На робочому місці не повинно бути сторонніх речей (для цього є місце під робочим столом).
3. Всі реактиви стоять на своїх місцях. Не можна переносити реактиви на інші місця.
4. Перш, ніж залишити лабораторію, кожен студент повинен прибрати своє робоче місце.

Порядок виконання дослідів

1. Перед виконанням дослідів необхідно одержати дозвіл у викладача.
2. До виконання дослідів приступають лише після того як переконалися в наявності на робочому місці всіх необхідних для роботи реактивів і обладнання.
3. При виконанні досліду строго дотримуються методичних рекомендацій щодо порядку і послідовності операцій.
4. Треба дотримуватися всіх застережних заходів (робота у витяжній шафі, обережне поводження з нагрівальними приладами, горючими і небезпечними речовинами).
4. Уважно спостерігають за проходженням досліду, відмічають всі його зміни, привчаючись із спостережень робити висновки та узагальнення.

Тема «Гравіметричний аналіз»

Суть гравіметричного аналізу, галузь його застосування. Аналітичні вимірювальні прилади, терези. Вибір і взяття наважки. Основні операції гравіметричного аналізу. Осаджувана і гравіметрична форми. Вибір осаджувача. Кількість осаджувача. Осади кристалічні і аморфні, умови їх осадження. Повнота осадження. Вплив рівних факторів на повноту осадження. Осадження. Дозрівання осаду. Фільтрування. Промивання, висушування й прожарювання осаду. Розрахунки у гравіметричному аналізі. Точність гравіметричного методу.

Теоретичні основи методу

Гравіметричним (ваговим) аналізом називають метод кількісного хімічного аналізу, заснований на точному вимірюванні маси речовини, що визначається. Це може бути маса компоненту, який виділяється в елементарному вигляді або у вигляді малорозчинної сполуки, або маса залишку після виділення компоненту, що визначається. 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.

Основна операція гравіметрії – *зважування* за допомогою найточнішого вимірювального приладу – *аналітичних терезів*.

Наважка – це невелика, зважена на аналітичних терезах маса речовини, що аналізують, яку під час аналізу кількісно піддають усім необхідним операціям. Зазвичай розміри наважок від декількох десятих часток граму до декількох грамів.

Гравіметричний аналіз ґрунтується на *законі збереження маси речовини* при хімічних перетвореннях і є найбільш точним з хімічних методів аналізу. Відносна похибка методу складає $\pm 0,2\%$.

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. По збільшенню маси поглинача визначають кількість компонента, що визначається. 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.

Гравіметричні методи осадження дозволяють кількісно визначити практично всі катіони та аніони неорганічної природи, а також ряд органічних сполук, в тому числі і лікарських. Так, гравіметричним методом осадження визначають лактозу в молочних продуктах, саліцилати в лікарських речовинах, нікотин в отрутохімікатах, холестерин в сироватці крові тощо.

У методах *осадження* наважку речовини, яку аналізують, переводять у розчин, потім елемент, що визначають, осаджують у вигляді малорозчинної сполуки. Осад

відокремлюють від розчину фільтруванням, потім його промивають, висушують, прожарюють, охолоджують і зважують. Виходячи з маси осаду, що одержали після прожарювання, обчислюють масу елемента, який визначають, і його масову частку у речовині, що аналізували. У методах осадження маса наважки залежить від характеру осадженої форми. Розрахунок наважки роблять, виходячи з маси осадженої форми: аморфна легка (гідроксиди) – 0,05 – 0,1г; кристалічна легка (більшість солей) – 0,1 – 0,15 г; кристалічна важка (BaSO₄ тощо) – 0,2 – 0,4 г; кристалічна дуже важка (PbSO₄ тощо) – до 0,5 г.

З усіх перерахованих операцій найбільш важливою є операція осадження. Для осадження кристалічних ліофобних і аморфних ліофільних осадів рекомендують брати полуторний надлишок осаджувача і створювати умови, за яких буде досягнуте повне осадження компонента, що визначається. Залишкова концентрація компонента, що визначається, 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 легкою речовиною, тоді домішки 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 *осаджувану та гравіметричну форми* осаду. Та форма, у вигляді якої переводять компонент, що визначають, в осад, називається осаджуваною, а форма сполуки, яку отримують після прожарювання осаду – гравіметричною (див. приклади в табл. 1).

Таблиця 1

Осаджена та гравіметричні форми

Визначуваний іон	Осаджена форма	Гравіметрична форма
Al ³⁺	Al ₂ O ₃ ×n H ₂ O	Al ₂ O ₃
Fe ³⁺	Fe ₂ O ₃ ×n H ₂ O	Fe ₂ O ₃
Ca ²⁺	CaC ₂ O ₄ ×H ₂ O	CaO
SO ₄ ²⁻	BaSO ₄	BaSO ₄
K ⁺	KClO ₄	KClO ₄
Mg ²⁺	MgNH ₄ PO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇
Ca ²⁺	CaC ₂ O ₄	CaCO ₃
Ag ⁺	AgCl	AgCl
Pb ²⁺	PbSO ₄	PbSO ₄
Sn	SnO ₂ ×n H ₂ O	SnO ₂
F ⁻	PbClF	PbClF

Послідовність аналітичних операцій в гравіметричному методі осадження:

1. Розрахунок маси наважки досліджуваної речовини.
2. Розрахунок об'єму осаджувача.
3. Взяття наважки досліджуваної речовини.
4. Розчинення наважки дослідного зразка.

5. Одержання осадженої форми досліджуваного компоненту.
6. Фільтрування - відділення осаду від маточного розчину.
7. Промивання осаду методом декантації.
8. Одержання гравіметричної форми - висушування та прожарювання осаду до сталої маси.
9. Зважування гравіметричної форми.
10. Розрахунок результатів аналізу.

Лабораторна робота №1
Визначення кристалізаційної води в
мідному купоросі $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ методом непрямой відгонки

Мета: визначити масову частку води в кристалогідраті $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, розрахувати абсолютну і відносну похибки експерименту.

Суть методу: в залежності від термодинамічних умов одна й та ж сіль може кристалізуватися з різним числом молекул води, утворюючи кристалогідрати. При нагріванні кристалогідратів виділяється кристалізаційна вода. При цьому температура висушування для різних кристалогідратів може бути різною і залежить від міцності зв'язку, координації і положення молекул води в кристалічній решітці. При визначенні кристалізаційної води в мідному купоросі температура його висушування підтримується 140–150 °С.

План роботи:

1. Взяття наважки. Бюкс, в якому буде відбуватися зважування і висушування, необхідно ретельно вимити, висушити в сушильній шафі і поставити в ексикатор на 20 хв. в ваговій кімнаті. При висушуванні і охолодженні бюкс повинен бути відкритий, а при зважуванні закритий кришкою. Після цього зважте бюкс з кришкою на аналітичних вагах. Потім візьміть на технічних вагах приблизну наважку мідного купоросу – 5 г і помістіть її в бюкс, закрийте його кришкою і зважте на аналітичних вагах.

2. Висушування. Перевернувши кришку бюкса на ребро, поставте його на полицю сушильної шафи. Під бюкс покладіть листок паперу (кришку бюкса можна покласти поруч з бюксом на папір). Закрийте дверцята шафи і тримайте в ній бюкс біля 2 годин при температурі 140–150 °С. По закінченню цього часу тигельними щипцями перенесіть бюкс разом з кришкою в ексикатор і поставте його в ваговій кімнаті. Через 20 хв закрийте бюкс кришкою і зважте на аналітичних вагах. Далі знову поставте бюкс в сушильну шафу і потримайте його біля 1 год, знову охолодіть в ексикаторі і зважте. Якщо друге зважування дало той же результат, що й перше, або відрізняється від нього не більше ніж на 0,0001 г, то кристалізаційна вода видалена практично повністю. Якщо друге зважування відрізняється від першого більше ніж на 0,0001 г, то висушування необхідно продовжувати до одержання постійної маси. Цифрові дані всіх повторних зважувань необхідно записувати в лабораторний зошит:

маса бюксу з речовиною m_1	г
маса порожнього бюксу m_2	г
наважка m	г

маса бюксу з речовиною після		
першого висушування m_1'	_____	г
другого висушування m_2'	_____	г
третього висушування m_3'	_____	г
маса кристалізаційної води в наважці m_{H_2O}	_____	г

Розрахунок вмісту кристалізаційної води (в відсотках):

в m г мідного купоросу міститься _____	m_{H_2O} г води
а в 100 г мідного купоросу _____	$x_{пр}$ г води

Перевірка точності проведеного аналізу

Знайдену величину кристалізаційної води $x_{пр}$ порівняйте з теоретично розрахованим значенням вмісту її мідному купоросі $x_{теор}$. Виходячи з формули мідного купоросу, складемо слідуючу пропорцію:

в 250 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ міститься _____	90 г води
в 100 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ міститься _____	$x_{теор}$ г води

$$x_{теор} = \frac{100 \cdot 90}{250} = 36\%$$

Абсолютна похибка аналізу складає: $(x_{пр} - x_{теор})$. Відносна похибка буде дорівнювати: $\frac{(x_{пр} - x_{теор}) \cdot 100}{x_{теор}}$

Вірний проведений аналіз вважається тоді, коли: $(x_{пр} - x_{теор})$ не перевищує $\pm 0,05\%$.

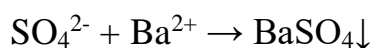
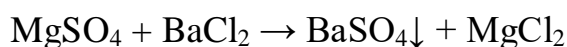
Аналогічним методом проводять визначення вологості різного роду речовин з тією лише різницею, що висушування відбувається не при 150 °С, а, як правило, при 105 – 110 °С. Вода, адсорбована речовинами, називається гігроскопічною. На відміну від кристалізаційної води вміст гігроскопічної води непостійний. Він залежить від температури і вологості повітря. Зважують попередньо висушений бюкс. Потім беруть наважку біля 2–5 г гарно подрібненої речовини і висушують до постійної маси. Зменшення маси вказує на масу гігроскопічної води. Результати виражають в відсотках до наважки речовини.

Лабораторна робота №2

Визначення масової частки сульфат-іонів у магній сульфаті методом осадження

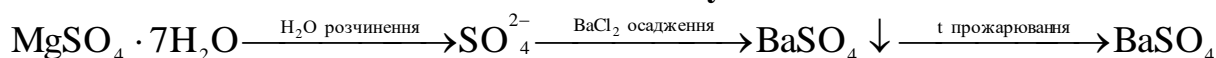
Мета: визначити масову частку сульфат-іонів у препараті, розрахувати абсолютну і відносну помилки експерименту.

Суть методу: кількісне визначення сульфат-іонів в магній сульфаті відноситься до методу осадження. В основі визначення лежить наступна хімічна реакція:



Наважку препарату магній сульфату розчиняють у дистильованій воді. Сульфат-іони осаджують розчином барій хлориду у вигляді малорозчинного осаду барій сульфату; одержаний осад фільтрують, промивають, висушують, прожарюють до постійної маси та зважують. За масою зваженого осаду барій сульфату розраховують вміст сульфат-іонів.

Схема аналізу:



План роботи:

1. Розрахунок маси наважки кристалогідрату магній сульфату:

$$m_{\text{н}}(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,4 \cdot F_{\text{SO}_4^{2-}/\text{BaSO}_4}}{W_{\text{теор.}}(\text{SO}_4^{2-})} \cdot 100, \text{ г}$$

де: 0,4 г – норма важкого кристалічного осаду;

$W_{\text{теор.}}(\text{SO}_4^{2-})$ – приблизна теоретична масова частка сульфат-іонів в кристалогідраті, %:

$$W_{\text{теор.}}(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{M(\text{SO}_4^{2-})}{M(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})} \cdot 100, \%$$

$$W_{\text{теор.}}(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{96}{246} \cdot 100 \approx 39 (\%)$$

$F_{\text{SO}_4^{2-}/\text{BaSO}_4}$ – гравіметричний фактор:

$$F_{\text{SO}_4^{2-}/\text{BaSO}_4} = \frac{M(\text{SO}_4^{2-})}{M(\text{BaSO}_4)} = 0,4116$$

$$m_{\text{н}}(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,4 \cdot 0,4116}{39} \cdot 100 \approx 0,4 (\text{г})$$

2. Взяття наважки препарату на аналітичних терезах у межах $m_{\text{н}} \pm 0,1$ г.

Цифрові дані всіх зважувань необхідно записувати в лабораторний зошит:

маса бюксу з речовиною m_1	г
маса порожнього бюксу m_2	г
наважка m	г

3. Приготування розчину MgSO_4 .

Наважку $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ кількісно перенести у хімічний стакан, розчинити в 30 см^3 дистильованої води, додати 2 см^3 10 % розчину хлоридної кислоти.

4. Розрахунок об'єму розчину осаджувача.

$$V(\text{BaCl}_2) = \frac{1,5 \cdot m_p(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{M(1/2\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot c(1/2\text{BaCl}_2)}, \text{ см}^3$$

де: 1,5 – коефіцієнт надлишку осаджувача (розчин барій хлориду нелеткий, тому розрахований об'єм осаджувача збільшують на 50 %);

$c(1/2\text{BaCl}_2)$ – молярна концентрація еквіваленту 1 моль/дм³.

Розрахунок вмісту сульфат-іонів (в відсотках):

$$W_{\text{пр.}}(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{m_{\text{гр.ф.}}(\text{BaSO}_4) \cdot F_{\text{SO}_4^{2-}/\text{BaSO}_4}}{m_{\text{нав.}}(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})} \cdot 100, \%$$

Перевірка точності проведеного аналізу

Розрахунок абсолютної похибки аналізу.

$$\Delta = |W_{\text{теор.}} - W_{\text{пр.}}|, \%$$

Розрахунок відносної похибки аналізу.

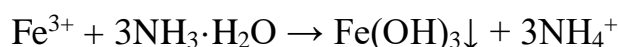
$$\delta = \frac{\Delta}{W_{\text{теор.}}} \cdot 100, \%$$

Лабораторна робота №3

Визначення масової частки феруму в кристалогідраті ферум(II) сульфату методом осадження

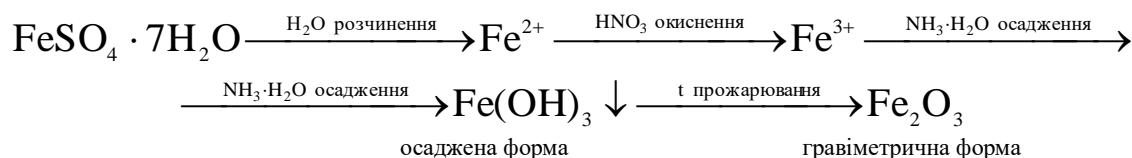
Мета: визначити масову частку ферум(II)-іонів у препараті, розрахувати абсолютну і відносну помилки експерименту.

Суть методу: визначення іонів Феруму у препараті ферум(II) сульфату відноситься до методу осадження та засновано на хімічній реакції:



Наважку препарату ферум(II) сульфату розчиняють у дистильованій воді, додають амоній хлорид та концентровану нітратну кислоту. Іони Ферум(II) переходять в іони Феруму(III). Fe^{3+} -іони осаджують розчином амоніаку у вигляді малорозчинного осаду ферум(III) гідроксиду; одержаний осад прожарюють до постійної маси та зважують. Через масу зваженого ферум(III) оксиду розраховують вміст іонів Феруму(II) в кристалогідраті ферум(II) сульфату.

Схема аналізу:



План роботи:

1. Розрахунок маси наважки $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:

$$m_{\text{н}}(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,1 \cdot F_{2\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_2\text{O}_3}}{W_{\text{теор.}}(\text{Fe}^{2+})} \cdot 100, \text{ г}$$

де: 0,1 г – норма легкого (аморфного) осаду.

$W_{\text{теор.}}(\text{Fe}^{2+})$ – приблизна теоретична масова частка Ферум(II)-іонів в кристалогідраті, %:

$$W_{\text{теор.}}(\text{Fe}^{2+}) = \frac{M(\text{Fe}^{2+})}{M(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})} \cdot 100, \%$$

$$W_{\text{теор.}}(\text{Fe}^{2+}) = \frac{56}{278} \cdot 100 \approx 20 (\%)$$

$F_{2\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_2\text{O}_3}$ – гравіметричний фактор:

$$F_{2\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{2M(\text{Fe}^{2+})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = 0,6994$$

$$m_{\text{н}}(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,1 \cdot 0,6994}{20} \cdot 100 \approx 0,3 (\text{г})$$

2. Взяття наважки препарату на аналітичних терезах у межах $m_{\text{н}} \pm 0,1$ г.

Цифрові дані всіх зважувань необхідно записувати в лабораторний зошит:

маса бюксу з речовиною m_1	г
маса порожнього бюксу m_2	г
наважка m	г

3. Розчинення наважки кристалогідрату ферум(II) сульфату у термостійкому хімічному стакані об'ємом 250-300 см^3 .

Наважку солі розчинити у 20-25 см^3 дистильованої води, додати 3 г амоній хлориду. Потім розчин нагріти майже до кипіння і додати по краплям при перемішуванні 1-2 см^3 концентрованої нітратної кислоти і продовжити нагрівати ще 3-5 хв.

4. Розрахунок об'єму осаджувача.

Для осадження іонів Феруму використовують розчин амоніаку з $W(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 12 \%$.

$$V(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{3 \cdot m_{\text{н}}(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{M(1/3\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})W(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot \rho_{\text{р-ну}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} \cdot 100, \text{ см}^3$$

де: 3 – коефіцієнт надлишку осаджувача ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – леткий, тому його об'єм збільшують на 200 %);

$\rho_{\text{р-ну}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ – густина розчину амоніаку 0,950 $\text{г}/\text{см}^3$.

$$V_{\text{р-ну}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{3 \cdot 0,3 \cdot 35}{92,7 \cdot 12 \cdot 0,950} \cdot 100 \approx 3 (\text{см}^3)$$

5. Осадження ведуть згідно з умовами одержання аморфних осадів.

Після нагрівання розчину (див. п. 3), при перемішуванні додати розчин амоніаку з $W(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 12 \%$ об'ємом 3 см^3 (повинен з'явитись запах амоніаку) та 100-150 см^3 гарячої дистильованої води при безперервному перемішуванні скляною паличкою.

6. Декантація, фільтрування та промивання осаду.

Зібрати установку для фільтрування. Використовувати беззольний фільтр «біла стрічка». Перший раз декантацію провести як звичайно, другий раз для кращої коагуляції осаду додати 2 % розчин ($\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_3$), а третій раз весь осад перенести на фільтр і промити його розчином ($\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_3$) до негативної реакції на хлорид-іони. Останні 3-4 рази осад промити гарячою дистильованою водою.

3. Висушування осаду на фільтрі.

Фільтр з осадом разом із лійкою підсушити у сушильній шафі при температурі 105°C так, щоб папір не був пересушеним (приблизно 10 хвилин).

4. Озолення фільтру.

Фільтр зняти з лійки, звернути його і перенести у тигель, доведений до постійної маси. Тигель помістити у муфельну піч і провести озолення фільтру.

9. Прожарювання осаду у муфельній печі при температурі 800-900°C протягом 15-20 хвилин.

10. Охолодження тиглю з осадом в ексикаторі та зважування на аналітичних терезах.

Результат зважування:

$m_{г з гр.ф.}$

11. Прожарювання осаду до постійної маси.

Результати зважування:

$m_{г з гр.ф.}$

Г

$m_{г}$

Г

$m_{гр.ф.}$

Г

Розрахунок результатів аналізу

Розрахунок практичної масової частки іонів Феруму(II) у кристалогідраті ферум(II) сульфату.

$$W_{пр.}(Fe^{2+}) = \frac{m_{гр.ф.}(Fe_2O_3) \cdot F_{2Fe^{2+}/Fe_2O_3}}{m_{н}(FeSO_4 \cdot 7H_2O)} \cdot 100, \%$$

Перевірка точності проведеного аналізу

Розрахунок абсолютної похибки аналізу:

$$\Delta = |W_{теор.} - W_{пр.}|, \%$$

Розрахунок відносної похибки аналізу:

$$\delta = \frac{\Delta}{W_{теор.}} \cdot 100, \%$$

Контрольні питання:

1. Надайте визначення гравіметричного методу аналізу.
2. Назвіть типи гравіметрії, поясніть на прикладах.
3. Надайте визначення наважці.
4. Чим відрізняються осаджена форма від гравіметричної?
5. Вимоги до осадженої та гравіметричної форм.
6. Застосування методів осадження.
7. Надайте визначення кристалічних і аморфних осадів.
8. Умови осадження кристалічних осадів.
9. Умови осадження аморфних осадів.
10. Які існують норми до розрахунків мас наважок в гравіметричних методах?
11. Розрахунки результатів аналізу у гравіметричних методах.

Задачі для самостійного розв'язування

1. Яку наважку $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ потрібно взяти для визначення в ній заліза у вигляді Fe_2O_3 , якщо маса оксиду 0,2 г.
2. Що таке фактор перерахунку? Обчислити фактори перерахунку для визначення:
 - а) кількості S по масі BaSO_4
 - б) кількості Ag по масі Ag_2S
 - в) кількості Zn по масі $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$
3. Яку наважку сплаву, що містить 20% Zn, потрібно взяти для визначення в ній Zn у вигляді $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, враховуючи, що осаджена форма представляє кристалічний осад ZnNH_4PO_4 .
4. Розрахувати масу наважки барій хлориду кристалогідрату $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, яка потрібна для аналізу на вміст кристалізаційної води.
5. Визначити відсоток Ag в AgNO_3 , якщо при осадженні його із розчину, що містить 0,5000г цієї солі, отримали 0,4216г AgCl . Вірність проведеного аналізу перевірте за теоретичними розрахунками.
6. Як розрахувати кількість хлору в дослідному розчині, якщо отриманий при аналізі AgCl після висушування до постійної маси мав вагу 1,4112г.
7. Обчислити фактори перерахунку для визначення:
 - а) кількості $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по масі BaSO_4
 - б) кількості $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ по масі CaO
 - в) кількості $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ по масі $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
 - г) кількості Cr_2O_3 по масі PbCrO_4
8. Як розрахувати кількість Ag в дослідному розчині, якщо при аналізі отримали осад AgCl , який після висушування до постійної маси мав вагу 2,2442г.
9. Скільки відсотків $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ містить технічний препарат магній сульфату, якщо із наважки 0,4285г його отримали 0,1920г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
10. Осад, що містить 0,3г CaCO_3 , промили 300мл води. Між осадом і промивною рідиною встановлюється рівновага. Обчислити, скільки грамів CaCO_3 буде розчинено при цьому і який відсоток від маси осаду складуть втрати внаслідок його розчинності?
11. Дослідна речовина містить 15% гігроскопічної води. При аналізі в ній вмісту Нітрогену знайдено значення 4,25%. Скільки відсотків Нітрогену міститься в абсолютно сухій речовині.
12. Осад, що містить 0,3г CaCO_3 , промили 300мл 0,1М розчину $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Скільки CaCO_3 буде розчинено при цьому і який відсоток від маси осаду складуть втрати внаслідок розчинності осаду.
13. До 50 мл 0,02М розчину CaCl_2 добавили надлишок, а саме 50мл 0,03М розчину K_2SO_4 . Скільки CaSO_4 при цьому залишиться в розчині.
14. Скільки мілілітрів 0,25М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ потрібно для осадження Ca^{2+} із розчину отриманого при розчиненні 0,7г CaCO_3 .
15. Які будуть втрати від розчинності, якщо BaSO_4 отримують при осадженні BaCl_2 надлишком H_2SO_4 , за рахунок чого концентрація SO_4^{2-} збільшиться до 0,001г-йон/л. Об'єм розчину 200мл. $\text{DP}(\text{BaSO}_4) \approx 1 \times 10^{-10}$.
16. Виходячи з величин добутків розчинності AgCl і AgBr підрахувати різницю між кількістю Ag, що залишиться в 20 мл насиченого розчину однієї і другої солі.

17. Для осадження Ag із 100мл розчину, що містить 0,3398г AgNO₃, використали 17мл 0,1М розчину HCl. Обчислити кількість Ag (в молях), що залишилось не осадженою.
18. Скільки грамів BaSO₄ (ДР \approx 1 \times 10⁻¹⁰) залишиться в 200 мл розчину при осадженні BaCl₂ еквівалентною кількістю H₂SO₄.
19. Розрахувати масу наважки металевого дроту, в якому близько 50 % Феруму для аналізу на вміст Феруму, якщо його визначають у вигляді Fe₂O₃.
20. При визначенні Барію у BaCl₂·2H₂O, одержали наступні результати: маса бюкса 11,6720 г; маса бюкса з наважкою 12,3762 г; маса прожареного тиглю 9,2738 г; маса тиглю з прожареним осадом BaSO₄ 9,9464 г. Обчислити масову частку Барію в кристалогідраті барій хлориду.
21. Розрахувати масу наважки вапняку, в якому близько 15 % домішок для аналізу на вміст CaCO₃, якщо гравіметрична форма CaO.
22. Розрахувати масу наважки сплаву, в якому близько 5 % Магнію для аналізу на вміст Магнію, якщо його визначають у вигляді Mg₂P₂O₇.
23. Розрахувати масу наважки алюмокалієвих галунів AlK(SO₄)₂·12H₂O для аналізу на вміст Алюмінію, якщо його визначають у вигляді Al₂O₃.
24. Розрахувати масу наважки технічної кам'яної солі, в якій біля 6% домішок для аналізу на вміст хлорид-іонів, якщо гравіметрична форма AgCl.
25. Аналіз зразку будівельної глини показав такі результати: маса тиглю 21,1437 г, маса тиглю з наважкою 21,3870 г; маса тиглю з наважкою після висушування до постійної маси при 105°C 21,3671 г; маса тиглю з наважкою після прожарювання 21,3368 г. Обчислити: а) масову частку гігроскопічної вологи у зразку; б) втрати в масі при прожарюванні (%).
26. Розрахувати об'єм оксалатної кислоти з c(H₂C₂O₄·2H₂O) = 0,2 моль/дм³, який потрібен для осадження іонів Кальцію, якщо відомо, що для приготування розчину взяли 0,6 г кристалогідрату кальцій хлориду CaCl₂·6H₂O. Осаджувач нелеткий, взято у надлишку 50 %.

Тестові завдання Варіант 1

1. Для визначення масової частки алюмінію в досліджуваному зразку застосували гравіметричний метод. В якості осаджувача використали розчин аміаку. Гравіметричною формою в цьому випадку є:
 1. Алюмінію оксид;
 2. Алюмінію гідроксид;
 3. Амонію хлорид;
 4. Амонію нітрат;
 5. Алюмінію карбонат.
2. Вкажіть, який реагент-осаджувач доцільно використовувати при гравіметричному визначенні солей кальцію:
 1. (NH₄)₂C₂O₄ ;
 2. K₂C₂O₄ ;
 3. Na₂C₂O₄ ;
 4. Na₂CO₃ ;

5. K_2CO_3 .
3. Для гравіметричного визначення вологи в препаратах використовують метод:
1. непрямой відгонки;
 2. виділення;
 3. осадження;
 4. прямої відгонки;
 5. виділення та непрямой відгонки .
4. Для гравіметричного визначення сульфат- іонів як осаджувач використовують розчин:
1. Барію хлорид;
 2. Магнію хлорид;
 3. Цинку хлорид;
 4. Аргентуму нітрат;
 5. Феруму(II) хлорид.
5. При розрахунках наважки досліджуваної речовини в гравіметричному методі аналізу виходять з того, що оптимальна маса одержаної гравіметричної форми, при осадженні кристалічних осадів, повинна бути не менше:
1. 1 г
 2. 0,1 г
 3. 0,5 г
 4. 5 г
 5. 0,01 г.
6. Яку кількість осаджувача рекомендується брати для аналізу ?
1. Півторакратний надлишок;
 2. Еквівалентний;
 3. Довільний надлишок;
 4. Трикратний надлишок;
 5. Двократний надлишок .
7. Які умови є необхідними для утворення аморфних осадів?
1. Швидке осадження із гарячих концентрованих розчинів;
 2. Повільне осадження із гарячих концентрованих розчинів;
 3. Повільне осадження із холодних концентрованих розчинів;
 4. Швидке осадження із холодних концентрованих розчинів;
 5. Швидке осадження із гарячих розведених розчинів.
8. Серед вимог, які ставляться до осаджуваних форм, найбільш важливими є:
1. мала розчинність і чистота або відсутність істотних забруднень;
 2. мала розчинність і точна відповідність хімічного складу формулі;
 3. відповідність хімічного складу формулі і кристалічна форма осаду;
 4. кристалічна форма осаду і легкість переведення у гравіметричну (вагову) форму;
 5. відповідність хімічного складу формулі і легкість переведення осаджуваної форми в гравіметричну.
9. Органічним осаджувачам перевага надається, тому що:
1. відносний вміст визначуваної речовини є меншим, а осад кристалічним;
 2. відносний вміст визначуваної речовини є меншим, а осад осаджується чистим;

3. осад утворюється крупнокристалічний і чистий;
 4. осад легко переходить у вагову (гравіметричну) форму шляхом висушування;
 5. утворюється крупнокристалічний осад з точною відповідністю формулі, який легко фільтрується і переводиться у вагову форму.
10. Обчисліть фактор перерахунку для визначення кількості іонів Алюмінію за масою Алюміній оксиду.
1. 0,5293
 2. 0,2646
 3. 0,6742
 4. 0,3374
 5. 0,2593
11. Яким реактивом у гравіметричному аналізі найкраще осаджувати іони Аргентуму?
1. NaCl
 2. KCl
 3. CaCl₂
 4. HCl
 5. BaCl₂
12. Яка масова частка натрій сульфату у препараті , якщо з наважки препарату масою 0,4526г отримано 0,7234г барій сульфату?
1. 44,6%
 2. 99,82%
 3. 97,08%
 4. 97,28%
 5. 87,28%
13. Ексикатор призначений для:
1. Висушування речовин;
 2. Прожарювання речовин;
 3. Охолодження речовин до кімнатної температури;
 4. Зберігання осадів і речовин, що можуть вбирати вологу;
 5. Зважування твердих і рідких речовин.
14. Укажіть масову частку Аргентуму, якщо з наважки аналізованого сплаву масою 0,2466г після осадження отримали Аргентум хлорид масою 0,2675г.
1. 10,05%
 2. 81,64%
 3. 64,81%
 4. 18,64%
 5. 15,75%
15. Осаджуваною формою при визначенні іонів Fe²⁺ в солі Мора за допомогою гравіметричного методу є:
1. FePO₄
 2. Fe(OH)₃
 3. Fe(OH)₂
 4. Fe₂O₃
 5. Fe₂(SO₄)₃

Варіант 2

1. Для визначення масової частки кальцію в досліджуваному зразку застосували гравіметричний метод осадження. В якості осаджувача використали розчин амонію оксалат. Гравіметричною формою в даному випадку є:

1. Кальцію оксид;
2. Кальцію оксалат безводний;
3. Кальцію оксалат моноводний;
4. Кальцію карбонат;
5. Кальцію гідроксид.

2. В розчині знаходяться іони феруму(III) і алюмінію(III). Який реагент-осаджувач використовують для гравіметричного визначення феруму(III)?

1. Розчин натрію гідроксиду;
2. Розчин аміаку;
3. Розчин натрію гідроген фосфату;
4. Розчин натрію карбонату;
5. Розчин натрію сульфід.

3. Гравіметричне визначення карбонат-іонів у забрудненому препараті CaCO_3 проводять методом:

1. прямої відгонки;
2. осадження;
3. виділення;
4. непрямой відгонки;
5. виділення та непрямой відгонки.

4. Аналіз кристалогідрату натрію сульфату виконали гравіметричним методом, осаджуючи сульфат-іони розчином барію хлориду. Після дозрівання осад барію сульфату промивають декантацією з використанням в якості промивної рідини:

1. розведеного розчину сульфатної кислоти;
2. дистильованої води;
3. розчину барію хлориду;
4. розчину натрію сульфату;
5. розчину амонію сульфату.

5. Повнота осадження досліджуваної речовини/іону є визначальною при виборі форми осадження. Осадження вважається повним, коли залишкова концентрація досліджуваного іону у розчині над осадом не перевищує:

1. 10^{-6} г/л;
2. 10^{-7} г/л;
3. 10^{-8} г/л;
4. 10^{-4} г/л;
5. 10^{-5} г/л.

6. Яка речовина є гравіметричною формою при визначенні магнію гравіметричним методом, якщо осадження проводили аміачним розчином натрію гідрогенфосфату ?

1. Магнію пірофосфат;
2. Магнію-амонію фосфат;
3. Магнію гідроксид;
4. Магнію оксид;

5. Магнію ортофосфат.
7. Які умови є необхідними для утворення кристалічних осадів?
 1. Повільне осадження із гарячих розведених розчинів;
 2. Швидке осадження із гарячих розведених розчинів;
 3. Повільне осадження із холодних розведених розчинів;
 4. Швидке осадження із гарячих концентрованих розчинів;
 5. Повільне осадження із холодних концентрованих розчинів.
8. Щоб запобігти забрудненню осаджуваної форми при гравіметричному визначенні алюмінію, необхідно:
 1. отримувати кристалічний осад алюмінію оксихінолінату;
 2. отримувати алюмінію гідроксид дією розчину натрію гідроксиду при контрольованому рН;
 3. отримувати алюмінію гідроксид дією водного розчину аміаку;
 4. осаджувати у формі гідроксиду і промивати невеликими порціями води;
 5. осаджувати у формі гідроксиду і промивати дуже розведеним водним розчином аміаку.
9. При виборі реакції для гравіметричного визначення речовини необхідно враховувати величину гравіметричного фактору. Гравіметричний фактор - це вміст:
 1. досліджуваного компонента в грамах в 1 г гравіметричної форми;
 2. досліджуваного компонента у вихідній речовині;
 3. досліджуваного компонента у осадовій формі;
 4. досліджуваного компонента у досліджуваному розчині
 5. гравіметричної форми у вихідній речовині.
10. Гравіметричний аналіз ґрунтується:
 1. Дослідженні фізичних властивостей речовини;
 2. Зміні фізичних властивостей аналізованої системи;
 3. Точному визначенні маси речовини;
 4. Точному вимірюванні об'єму розчину аналізованої речовини;
 5. Дослідженні хімічних властивостей речовини.
11. Обчисліть фактор перерахунку для визначення кількості іонів Аргентуму за масою AgCl .
 1. 0,2474
 2. 0,7526
 3. 0,5726
 4. 0,4274
 5. 0,3763
12. Обчисліть вологість речовини, якщо бюкс має масу 21,3435г , бюкс з наважкою – 21,8441г , бюкс із висушеною наважкою – 21,8023г.
 1. 8,35%
 2. 83,5%
 3. 3,85%
 4. 38,5%
 5. 17,4%
13. Аморфні осадки фільтрують крізь незолені фільтри, що марковані:
 1. Синьою стрічкою
 2. Білою стрічкою

3. Червоною стрічкою
4. Чорною стрічкою
5. Зеленою стрічкою

14. Для визначення вмісту заліза в солі Мора застосували гравіметричний метод. В якості осаджувача використали розчин аміаку. Гравіметричною формою є:

1. Fe_2O_3
2. FeO
3. NH_3
4. $\text{Fe}(\text{OH})_3$
5. $\text{Fe}(\text{OH})_2$

15. Підберіть відповідність осадженої та гравіметричної форм у кількісному аналізі іонів Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Ag^+ , Ba^{2+} :

Осаджена форма

- a) Ферум (III) гідроксид
- b) Алюміній гідроксид
- c) Кальцій оксалат
- d) Аргентум хлорид
- e) Барій сульфат

Гравіметрична форма

- 1) Кальцій оксид
- 2) Аргентум хлорид
- 3) Ферум (III) оксид
- 4) Барій сульфат
- 5) Алюміній оксид

Тема «Титриметричний (об'ємний) аналіз»

Суть титриметричного аналізу. Вимоги, які пред'являються до реакцій у титриметричному аналізі. Вираження концентрації розчинів через нормальність і титр. Вихідні речовини, вимоги до них. Приготування вихідних (стандартних і робочих стандартизованих) розчинів. Вимірювальний посуд. Загальні прийоми титрування: пряме і зворотне титрування, метод піпетування і метод окремих наважок. Точка еквівалентності. Розрахунки в титриметричному аналізі. Класифікація методів титриметричного аналізу.

Теоретичні основи методу

Титриметрія – це метод кількісного аналізу речовин, основною операцією якого є **вимірювання точних об'ємів** розчинів, інакше кажучи, титриметричний аналіз – це метод, оснований на титруванні.

Титрування – процес визначення речовини поступовим додаванням невеликих кількостей речовини – титранту доти, поки досліджувана речовина практично повністю не прореагує. Кількість дослідного компонента досліджуваної речовини розраховують за точно вимірним об'ємом титранта, враховуючи його концентрацію та стехіометрію реакції.

Титрант (розчин реагенту) – це робочий розчин з точно відомою концентрацією реагенту, який вступає в реакцію з досліджуваною речовиною.

Аліквотна частка (аліквота) – точно відома частина дослідного розчину. Часто відбирається піпеткою і позначається $V_{\text{п}}$

Точка еквівалентності (ТЕ) – момент титрування, коли кількість прилитого титранта точно еквівалентна кількості досліджуваної речовини.

Кінцева точка титрування (КТТ) – момент титрування, в якому має місце різка зміна властивості розчину (наприклад, його забарвлення). На практиці частіше фіксують саме кінцеву точку титрування, яка в певній мірі, наближається до точки еквівалентності, але не співпадає з нею.

Індикатор – хімічна речовина, яка змінює свої фізичні властивості при зміні властивостей середовища в точці еквівалентності або поблизу неї. Різка видима зміна індикатора (його забарвлення) відповідає КТТ.

Інтервал переходу індикатора – область концентрації іонів Гідрогену, металу або інших іонів, в межах якої людське око здатне сприймати зміну кольору, відтінку або інших візуальних факторів, що викликане зміною співвідношення двох форм індикатора.

Титриметричний аналіз по відношенню до швидкості виконання має велику перевагу порівняно з гравіметричним аналізом. Час, який потрібен для проведення аналізу, вимірюється хвилинами. Прискорення виконання аналізу досягається завдяки тому, що замість зважування продукту реакції у титриметричному аналізі проводять вимірювання об'єму титранту. Тому в хімічному аналізі більшість робіт виконують саме методами титриметричного аналізу. Область застосування титриметричного аналізу значно ширше, ніж

гравіметричного, внаслідок можливості використання різних типів реакцій: нейтралізації, окиснення-відновлення, осадження, комплексоутворення тощо. Тоді як у гравіметричному аналізі (метод осадження), використовуються тільки реакції, що супроводжуються випадінням осаду.

Вимоги до реакцій у титриметричному аналізі

1. Реакція повинна бути практично незворотною.
2. Реакція повинна перебігати в еквівалентних кількостях.
3. Реакція повинна перебігати швидко.
4. Момент закінчення реакції повинен чітко фіксуватися.
5. При титруванні не повинні перебігати побічні реакції.
6. Зовнішні умови не повинні впливати на хід реакції та на властивості кінцевих продуктів.

Класифікація методів титриметрії в залежності від типу реакції

1. Метод **кисотно-основного** титрування, заснований на реакціях нейтралізації.
2. Метод **окисно-відновного** титрування, заснований на реакціях, пов'язаних з переносом електронів.
3. Метод **осаджувального** титрування, заснований на реакціях, у результаті яких утворюються малорозчинні сполуки.
4. Метод **комплексиметричного** титрування, заснований на реакціях утворення комплексних сполук.

Класифікація методів титриметрії за способом титрування

1. Пряме титрування. Розчин досліджуваної речовини безпосередньо титрують розчином титранту. Наприклад, розчин хлоридної кислоти титрують стандартним розчином натрій гідроксиду, ферум(II) сульфат – калій перманганатом, калій хлорид – аргентум(I) нітратом тощо.

2. Зворотне титрування. До розчину, що аналізують, додають у надлишку певний об'єм розчину першого титранту, який реагує з досліджуваною речовиною в еквівалентній кількості. Надлишок розчину першого титранту відтитровують розчином другого титранту. Цей метод використовують, якщо основний титрант не взаємодіє з розчином, який підлягає аналізу, або неможливо підібрати відповідний індикатор. Наприклад, при визначенні вмісту галогенідів тіоціанатометричним методом (методом осадження) стандартний розчин амоній тіоціанату не реагує з галогенід-іонами (Cl⁻, Br⁻, I⁻). Тому до певного об'єму розчину солі галогеніду додають точно відміряний об'єм розчину титранту аргентум(I) нітрату у надлишку. Частина AgNO₃ реагує з галогенід-іонами, утворюючи осад AgГ. Надлишок AgNO₃, що не прореагував, відтитровують стандартним розчином NH₄NCS. За різницею витрат AgNO₃ визначають, скільки його витрачено на осадження галогенід-іонів, і виходячи з цього, розраховують вміст галогенід-іонів у розчині.

3. Замісникове титрування. Досліджуваний компонент за допомогою допоміжної речовини переводять у сполуку, яка стехіометрично взаємодіє з

розчином титранту. Цей метод використовують, якщо досліджувана речовина не взаємодіє з розчином титранту або взаємодіє не в стехіометричному співвідношенні. Наприклад, визначення окисників методом йодометрії здійснюють методом заміщення. До розчину окисника додають розчин сульфатної кислоти та розчин відновника калій йодиду. Відбувається реакція з виділенням еквівалентної кількості йоду. Йод, що виділився, титрують стандартним розчином натрій тіосульфату. За результатами титрування та використовуючи закон еквівалентів розраховують вміст окисника у досліджуваному розчині.

Як при визначенні концентрації стандартних розчинів, так і при виконанні аналізів, титрування проводять двома способами: *піпетування і титрування окремих наважок*. Титрування способом *піпетування*: на аналітичних терезах зважують наважку речовини та готують її розчин у мірній колбі. Певний об'єм (аліквотну частину) цього розчину відбирають піпеткою і титрують стандартним розчином. Титрування виконують не менш трьох разів до отримання відтворюваних результатів. Для розрахунків беруть середній результат.

При титруванні *окремих наважок* – точну наважку речовини, розраховану на одне титрування, розчиняють у невеликому об'ємі розчинника та відтитровують. При цьому способі титрування необхідно брати не менш трьох наважок і розраховувати середнє значення з одержаних результатів.

Спосіб окремих наважок порівняно зі способом піпетування потребує більших витрат часу, але він точніший внаслідок запобігання помилок, пов'язаних з неточністю об'ємів мірного посуду.

Способи приготування стандартних розчинів

Основним розчином у титриметричному аналізі є розчин з точно відомою концентрацією речовини (стандартний розчин) – *титрант*, за допомогою якого визначають вміст речовини в досліджуваній пробі. Існує три способи приготування стандартних розчинів.

1. Приготування первинних стандартних розчинів

На аналітичних терезах беруть наважку відповідної речовини, розчиняють її в мірній колбі та доводять об'єм розчину водою до мітки. Якщо відома маса розчиненої речовини та об'єм мірної колби, нескладно визначити титр розчину або молярну концентрацію еквіваленту речовини в розчині. Приготовлений цим способом розчин називають *первинним стандартним розчином* або розчином з *приготованим титром*. Такі розчини готують з речовин, які мають назву – *первинні стандарти*.

Вимоги до первинних стандартів:

1. Високий ступінь чистоти.
2. Хімічний склад повинен точно відповідати хімічній формулі.
3. Стійкість при зберіганні, як у твердому стані, так і в розчині.
4. По можливості висока молярна маса еквіваленту (це зменшує помилки при зважуванні наважки).

До таких речовин відносяться натрій тетраборат $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, натрій оксалат $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, оксалатна кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, калій дихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, калій бромат KBrO_3 тощо.

2. Приготування вторинних стандартних розчинів

Деякі речовини важко одержати в чистому вигляді внаслідок їх леткості, великої гігроскопічності, взаємодії з киснем повітря або здібності поглинати вуглекислий газ з повітря. Наприклад, луги (NaOH , KOH) крім гігроскопічної вологи містять домішки відповідних карбонатів (Na_2CO_3 , K_2CO_3) внаслідок поглинання CO_2 з повітря. В цьому випадку готують розчин наближеної концентрації та за допомогою розчину первинного стандарту або іншого стандартного розчину встановлюють його концентрацію. Процес встановлення концентрації цього розчину називають *стандартизацією*. Приготовлений таким чином розчин титранту називається *вторинним стандартним розчином* або *розчином з встановленим титром*.

3. Приготування стандартних розчинів із фіксаналів

Використання фіксаналів значно скорочує час на приготування розчинів точної концентрації.

Фіксанал – запаяна скляна ампула, яка містить точно визначену кількість речовини в сухому вигляді або розчині. Частіш за все в ампулі міститься 0,1 моль речовини, якщо розчин приготувати в мірній колбі об'ємом 1 дм³. Для приготування розчину вміст ампули кількісно переносять до мірної колби необхідного об'єму, розчиняють у дистильованій воді, після чого об'єм розчину доводять водою до мітки та ретельно перемішують.

Основні способи вираження концентрації розчину в титриметричному аналізі

Титр – показує масу речовини в грамах, що міститься в 1 см³ розчину і вимірюється в г/см³, позначається Т:

$$T = m/V,$$

де Т – титр розчину, г/см³; m – маса речовини, г; V – об'єм розчину, см³.

Молярна концентрація речовини в розчині (молярність) – показує кількість речовини, що міститься в 1 дм³ розчину і вимірюється в моль/дм³, позначається C_M :

$$c(X) = \frac{n(X)}{V_{p-ny}} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{p-ny}}, \text{ моль / дм}^3$$

Молярна концентрація еквіваленту речовини в розчині (нормальність) – показує кількість еквіваленту речовини, що міститься в 1 дм³ розчину і вимірюється в моль/дм³, позначається $C_{екв}$.

$$C_{екв}(X) = \frac{n(X)}{V_{p-ny}} = \frac{m(X)}{M_{екв}(X) \cdot V_{p-ny}}, \text{ моль / дм}^3,$$

де $C_{екв}$ – еквівалентна концентрація, моль/дм³; n – кількість речовини, моль; m – маса речовини, г; $M_{екв}$ – еквівалентна маса речовини, що досліджується, г/моль; V – об'єм розчину, дм³.

Існує зв'язок між усіма типами концентрацій, наприклад, між титром та еквівалентною концентрацією:

$$C_{\text{екв}} = M_{\text{екв}} \cdot T \cdot 1000$$

В основі розрахунків у титриметричному аналізі є закон еквівалентів: речовини взаємодіють між собою в кількості, пропорційній їх еквівалентам. Тому для розрахунків еквівалентної концентрації розчину, що досліджується використовується співвідношення:

$$V_1 \cdot C_1 = V_2 \cdot C_2,$$

де C_1 – еквівалентна концентрація розчину речовини, що досліджується, моль/дм³; V_1 – об'єм аліквоти, дм³; C_2 – еквівалентна концентрація розчину титранту, моль/дм³; V_2 – об'єм розчину титранту, що пішов на титрування, дм³.

Масова частка речовини в розчині – це відношення маси розчиненої речовини до маси розчину або, це маса розчиненої речовини (у грамах), що міститься в 100 г розчину.

$$W(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{р-ну}}} \cdot 100, \%$$

де: $m(X)$ – маса розчиненої речовини, г;

$m_{\text{р-ну}}$ – маса розчину, г.

Задачі для самостійного розв'язування

1. Розрахувати масу наважки натрій хлориду і об'єм води, які потрібні для приготування 500 г 14 % розчину.
2. Розрахувати масу калій гідроксиду, який потрібен для приготування 3 дм³ розчину з молярною концентрацією калій гідроксиду 0,01 моль/дм³.
3. Розрахувати молярну концентрацію та молярну концентрацію еквіваленту сульфатної кислоти у розчині, якщо 0,5 дм³ цього розчину містять 196 г сульфатної кислоти.
4. Розрахувати об'єм сульфатної кислоти з масовою часткою H₂SO₄ 96 % (густина розчину 1,84 г/см³), який потрібен для приготування 2 дм³ розчину з молярною концентрацією сульфатної кислоти 0,5 моль/дм³.
5. Обчислити масу води, що потрібна для приготування розчину з масовою часткою натрій хлориду 5 %, якщо маса розчину натрій хлориду 120г.
6. Обчислити масу розчину з масовою часткою калій гідроксиду 60 % і масу води, що потрібні для приготування 500 г розчину з масовою часткою калій гідроксиду 10 %.
7. Обчислити масу кристалогідрату купрум(II) сульфату CuSO₄·5H₂O, необхідного для приготування 50 г розчину з масовою часткою купрум(II) сульфату 8 %.
8. У 300 г розчину міститься 10 % безводної соди. Обчислити масу декагідрату натрій карбонату, необхідного для приготування цього розчину.
9. Потрібно приготувати 250 г розчину бури Na₂B₄O₇·10H₂O з масовою часткою натрій тетраборату 3 %. Обчислити масу кристалогідрату натрій тетраборату та масу води, які необхідні для приготування цього розчину.

10. Для приготування розчину з масовою часткою барій хлориду 10 % взяли 35 г дигідрату барій хлориду. Обчислити масу води, яка необхідна для приготування цього розчину.
11. У 90 г води розчинили 10 г кристалогідрату дигідрату барій хлориду. Обчислити масову частку барій хлориду в розчині.
12. У 60 г води розчинили 20 см³ розчину фосфатної кислоти з масовою часткою H₃PO₄ 40 %. Густина розчину кислоти 1,254 г/см³. Обчислити масову частку фосфатної кислоти в одержаному розчині.
13. Обчислити молярну концентрацію еквіваленту хлоридної кислоти, якщо масова частка HCl дорівнює 36 % (густина розчину кислоти 1,18 г/см³).
14. Обчислити молярну концентрацію еквіваленту сульфатної кислоти, якщо масова частка H₂SO₄ дорівнює 96 % (густина розчину кислоти 1,84 г/см³).
15. Обчислити молярну концентрацію еквіваленту натрій гідроксиду в розчині, якщо масова частка NaOH 50 % (густина розчину 1,525 г/см³).
16. Який об'єм розчину хлоридної кислоти ($\rho = 1,100$ г/см³) з масовою часткою кислоти 20 % необхідно для приготування 1 дм³ розчину ($\rho = 1,083$ г/см³) з масовою часткою кислоти 17 %?
17. Обчислити об'єм розчину хлоридної кислоти (густина розчину 1,198 г/см³), що необхідний для приготування 5 дм³ розчину з молярною концентрацією еквіваленту 0,3 моль/дм³.
18. Обчислити об'єм розчину сульфатної кислоти (густина розчину 1,836 г/см³), що необхідний для приготування 2 дм³ розчину з молярною концентрацією еквіваленту 2 моль/дм³.
19. Обчислити об'єм розчину калій гідроксиду (масова частка KOH дорівнює 50 %), що необхідний для приготування 10 дм³ розчину з молярною концентрацією еквіваленту 0,1 моль/ дм³.
20. Обчислити масу води і масу розчину хлоридної кислоти (масова частка HCl 36 %), необхідні для приготування 1000 г розчину з масовою часткою HCl 20 %.
21. Розрахувати об'єм розчину сульфатної кислоти з масовою часткою 60 % (густина 1,5 г/см³), необхідний для приготування 200 см³ розчину з масовою часткою кислоти 6 % (густина 1,04 г/см³).
22. Розрахувати об'єм розчину з масовою часткою H₂SO₄ 88 % (густина $\rho_1 = 1,8$ г/см³), який необхідно взяти для приготування 300 см³ розчину з масовою часткою кислоти 40 % (густина $\rho_2 = 1,3$ г/см³).
23. Обчислити масу розчину сульфатної кислоти (масова частка H₂SO₄ 96 %), яку необхідно додати до 1 дм³ води для того, щоб одержати розчин з масовою часткою H₂SO₄ 10 %.
24. У 90 г води розчинили 10 г кристалогідрату дигідрату барій хлориду. Обчислити масову частку барій хлориду в розчині.
25. В мірній колбі ємкістю 500,0 мл приготовлено розчин з наважки 2,5000 г Na₂CO₃. Розрахувати: нормальну концентрацію розчину; його молярну концентрацію; титр; титр по HCl.

Тема «Метод кислотно–основного титрування (метод нейтралізації)»

Суть методу кислотно–основного титрування, і ацидиметрія, алкаліметрія. Робочі розчини. Речовини, які застосовують для установаження титру робочих розчинів. Точка еквівалентності, кінцева точка титрування. Індикатори методу кислотно–основного титрування. Теорія індикаторів. Інтервал переходу індикаторів. Показник переходу індикатора рН, показник титрування рТ.

Криві титрування. Вибір індикатора для різних випадків титрування: сильна кислота і сильна основа, слабка основа і сильна кислота. Індикаторні похибки. Застосування кислотно–основного титрування.

Теоретичні основи методу

Метод базується на використанні протолітичних реакцій, зокрема, для водних розчинів - реакції



Метод дозволяє визначати концентрацію багатьох неорганічних та органічних речовин, що володіють кислотно-основними властивостями.

Розрізняють ацидиметричне (титрант - кислота) та алкаліметричне (титрант - основа) титрування. Можливість кислотно-основного титрування й підбір індикатора здійснюють за допомогою кривих титрування, які будують в координатах рН - об'єм (частка) титранта.

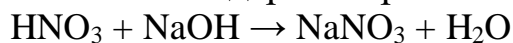
При титруванні кислотами та основами користуються різними методами встановлення точки еквівалентності. Найбільш широко використовуються для цього різні органічні речовини, які мають характер кислот чи основ і змінюють своє забарвлення в залежності від величини рН розчину. Кінцеву точку титрування визначають за допомогою рН-індикаторів (кислотно-основних) або за зміною рН середовища (потенціометрично). Вибір рН-індикатору проводять двома способами: за продуктами реакції та за кривими титрування. В цьому методі кінцева точка титрування може знаходитися в нейтральному середовищі (рН = 7); у лужному (рН > 7) або в кислому (рН < 7).

Основною вимогою при виборі індикатора є близькість значень показника титрування індикатора (рТ) і рН точки еквівалентності. Таким чином, для вибору індикатора необхідно, перш за все, скласти рівняння реакції і підрахувати рН розчину в точці еквівалентності. Далі знаходять індикатор, в якого величина рТ якомога ближча до величини рН в точці еквівалентності. У принципі задовільні результати титрування можна отримати і для тих індикаторів, значення інтервалу переходу забарвлення яких попадає в межі стрибка титрування.

Як робочі титровані розчини, найчастіше використовуються сильні кислоти й основи. Шляхом безпосереднього титрування можна визначити наступні групи електролітів: сильні і слабкі основи, солі слабких кислот і сильних основ і, аналогічно, сильні й слабкі кислоти, а також солі слабких основ і сильних кислот. Деякі речовини зручніше визначати методами непрямого титрування.

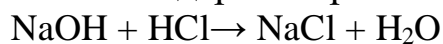
Розрізняють такі випадки кислотно-основного титрування:

- титрування сильної кислоти стандартним розчином лугу:



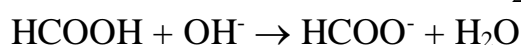
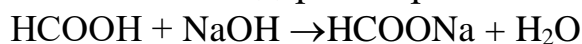
Утворена сіль NaNO_3 не піддається гідролізу і продукти реакції мають нейтральне середовище ($\text{pH} = 7$).

- титрування сильної основи стандартним розчином кислоти:

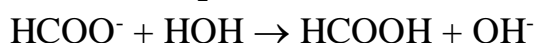
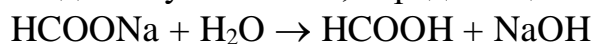


Утворена сіль NaCl не піддається гідролізу і продукти реакції мають нейтральне середовище ($\text{pH} = 7$).

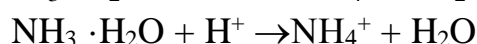
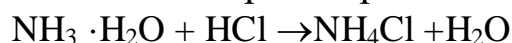
- титрування слабкої кислоти стандартним розчином лугу:



В точці еквівалентності утворюється натрій форміат, який гідролізується, і, внаслідок утворення надлишку іонів OH^- , середовище стає лужним ($\text{pH} > 7$).



- титрування слабкої основи стандартним розчином кислоти:



Продукт реакції в кінцевій точці титрування створює кисле середовище ($\text{pH} < 7$).

Індикатори методу кислотно-основного титрування

Вимоги до індикаторів:

- колір індикатора повинен швидко змінюватися в невеликому інтервалі pH ;
- зміна кольору повинна бути зворотною.

Інтервал переходу забарвлення індикатору – це інтервал між значеннями pH , при якому відбувається зміна кольору індикатору.

Величину pH , при якій закінчують титрування із заданим індикатором, позначають через pT і називають *показником титрування* (таблиця 2).

Таблиця 2

Значення pT індикаторів методу кислотно-основного титрування

<i>Індикатор</i>	<i>pT</i>
метиловий оранжевий	4,0
метиловий червоний	5,5
лакмус	7,0
фенолфталеїн	9,0

Лабораторна робота № 4

Приготування робочого розчину хлоридної кислоти

Мета роботи: Приготування 1000 мл 0,1 Н розчину хлоридної кислоти.

Хлоридна кислота не є вихідною речовиною, оскільки концентрація гідрогенхлориду в ній змінюється через його леткість. Тому приготувати розчин хлоридної кислоти заданої концентрації з точної наважки, взятої на аналітичних вагах, не можна. Готують спочатку розчин приблизно 0,1 Н концентрації, відмірявши циліндром необхідний об'єм концентрованої хлоридної кислоти. Точну концентрацію одержаного розчину потім встановлюють за вихідною речовиною – бурою $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

При розрахунку об'єму концентрованої хлоридної кислоти, необхідного для приготування робочого розчину хлоридної кислоти, потрібно враховувати густину концентрованої хлоридної кислоти (вимірюється ареометром) і масову частку в ній гідрогенхлориду (див. таблиця 3). Усі розрахунки повинні бути представлені в лабораторному зошиті.

Методика роботи. В склянку за допомогою мірного циліндру наливають 1000 мл дистильованої води, потім малим циліндром наливають розрахований об'єм концентрованої хлоридної кислоти. Розчин гарно перемішують і встановлюють концентрацію його за бурою.

Таблиця 3

Густина водного розчину НС1

ρ	Концентрація			ρ	Концентрація		
	%	моль/л	г/л		%	моль/л	г/л
1,000	0,360	0,0987	3,5,99	1,105	21,36	6,472	236,0
005	1,360	0,3745	13,65	110	22,33	6,796	247,8
010	2,364	0,6547	23,87	115	23,29	7,122	259,7
015	3,374	0,939	34,24	120	24,25	7,449	271,6
020	4,388	1,227	44,74	125	25,25	7,782	283,7
025	5,408	1,520	55,42	130	26,20	8,118	296,0
030	6,433	1,817	66,25	135	27,18	8,459	308,4
035	7,464	2,118	77,28	140	28,18	8,809	321,2
040	8,490	2,421	88,27	145	29,17	9,159	333,9
045	9,510	2,725	99,35	150	30,14	9,505	346,6
050	10,52	3,029	110,4	155	31,14	9,863	359,6
055	11,52	3,333	121,5	160	32,14	10,22	372,8
060	12,51	3,638	132,6	165	33,16	10,59	386,3
065	13,50	3,944	143,8	170	34,18	10,97	399,9
070	14,49	4,253	155,1	175	35,20	11,34	413,6
075	15,48	4,565	166,4	180	36,23	11,73	427,7
080	16,47	4,878	177,8	185	37,27	12,11	441,6
085	17,45	5,192	189,3	190	38,32	12,50	455,8
090	18,43	5,509	200,9	195	39,37	12,90	470,5
095	19,41	5,829	212,5	198	40,00	13,14	479,1
100	20,39	6,150	224,2				

Лабораторна робота №5

Приготування вихідного (стандартного) розчину бури

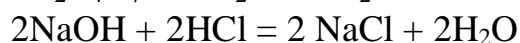
Мета роботи: Приготування 250 мл 0,1 Н розчину бури.

Розрахунок наважки. Для приготування 1000 мл 1Н розчину необхідна маса бури, що відповідає 1 еквівалентній масі її. Для приготування 250 мл 0,1Н розчину потрібно взяти наважку g:

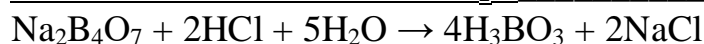
$$g = \frac{m_E(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{10 \cdot 4}$$

де $m_E(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ – еквівалентна маса бури.

Еквівалентну масу бури розраховують з рівняння реакції взаємодії бури з хлоридною кислотою:



Сумарне
рівняння:



В цій реакції 1 моль бури відповідає 2 молям атомів гідрогену і тому, еквівалентна маса її дорівнює:

$$m_E(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{2} = 190,71 \text{ г / моль}$$

Підставивши одержане значення еквівалентної маси в рівняння (1), одержимо:

$$g = \frac{190,71}{10 \cdot 4} = 4,7677 \text{ г}$$

Методика роботи. Розраховану масу бури зважують на аналітичних вагах з точністю до 0,0001 г і розчиняють в мірній колбі на 250 мл. В цьому випадку одержаний розчин буде точно 0,1 Н.

Можна взяти іншу, близьку до розрахованої, наважку (зважити її також необхідно з точністю до 0,0001 г) і розрахувати нормальність одержаного розчину слідуючим чином:

з 4,7677 г – 0,1 Н розчин

з А г – x Н розчин

$$x = \frac{0,1 \cdot A}{4,7677}$$

(вихідні речовини необхідно завжди зважувати з точністю до $\pm 0,0001$ г, а нормальність розчину розраховувати з точністю до четвертого знаку).

Буру зважують на аналітичних вагах з точністю до 0,0001 г в попередньо зваженому бюксі.

Приклад запису:

Маса бюксу з бурою	– 14,8533г
Маса порожнього бюксу	– 10,5578 г
Наважка	– 4,2955 г

Наважку переносять в склянку об'ємом 200 мл, промивають бюкс 2–3 рази дистильованою водою, вливають в склянку 100 мл гарячої води (бура погано розчиняється в холодній воді), перемішують скляною паличкою вміст склянки до повного розчинення наважки. Розчин охолоджують і переливають через лійку в мірну колбу на 250 мл. Склянку, лійку і паличку обмивають декілька разів дистильованою водою, збираючи промивну воду в ту ж мірну колбу. Потім доводять розчин до мітки і гарно перемішують вміст колби.

Розраховують нормальність одержаного розчину бури і встановлюють по ньому нормальність робочого розчину хлоридної кислоти.

Лабораторна робота № 6

Встановлення концентрації розчину хлоридної кислоти

Методика роботи. Бюретку наповнюють робочим розчином хлоридної кислоти (бюретку попередньо треба ополоснути 2 рази невеликими порціями цього розчину).

В промиту дистильованою водою конічну колбу для титрування піпеткою переносять 25 (або 20) мл вихідного розчину бури (піпетку попередньо ополіскують розчином бури) і додають 2–3 краплини індикатора метилового оранжевого.

Доводять рівень хлоридної кислоти в бюретці до нульової відмітки і титрують розчин бури хлоридною кислотою до переходу забарвлення розчину з жовтого в оранжеве (в кінці титрування розчин хлоридної кислоти додають по краплинам). Записують об'єм хлоридної кислоти, що пішов на титрування, з точністю до 0,1 мл.

Титрування повторюють ще один–два рази, оскільки перший результат вважається недостовірним.

Нормальність кислоти вважається встановленою правильно, якщо результати двох послідовних визначень не відрізняються більш ніж на 0,1 мл. Тоді для розрахунку концентрації кислоти беруть середнє арифметичне з одержаних даних.

Приклад запису результатів і розрахунок:

Розчин бури, мл	Розчин HCl, мл
1. 25,00	22,50
2. 25,00	22,60
3. 25,00	22,40

$$\text{Середнє арифметичне} = \frac{22,50 + 22,60 + 22,40}{3} = 22,5(\text{мл})$$

Нормальність робочого титрованого розчину хлоридної кислоти розраховують за формулою, підставляючи в неї середнє значення об'єму (мл) хлоридної кислоти, який пішов на титрування:

$$N_{\text{HCl}} = \frac{V_{\text{бури}} \cdot N_{\text{бури}}}{V_{\text{HCl}}}$$

Подібні розрахунки виконуються з необхідною точністю: оскільки об'єм розчину вимірюють бюреткою з точністю до сотих часток мілілітра, причому одержуються числа в чотирма значущими цифрами, тому чотири значущі цифри повинно містити і значення нормальності, що вираховується за формулою. На склянці з робочим розчином повинна бути етикетка з даними про концентрацію розчину та дату виготовлення.

Лабораторна робота №7

Приготування робочого розчину натрію гідроксиду

Мета роботи: Приготувати 500 мл 0,1 Н розчину NaOH.

Їдкий натр не є вихідною речовиною, оскільки він містить домішку Na_2CO_3 і поглинає з повітря вологу. Тому готують спочатку розчин приблизно 0,1 Н концентрації, а потім точну його концентрацію встановлюють по оксалатній кислоті або робочому титрованому розчину хлоридної кислоти.

Розрахунок наважки. Для приготування 1000 мл 1 Н розчину необхідно мати масу лугу, що відповідає його еквівалентній масі. Для приготування 500 мл 0,1Н розчину треба зважити g (г) NaOH (еквівалентна маса NaOH дорівнює 40 г/моль).

$$g = \frac{m_E(\text{NaOH})}{10 \cdot 2}$$

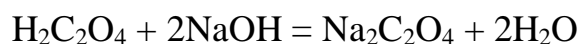
Методика роботи. На технічних вагах зважують 2–2,5 г NaOH, наважку переносять в невелику склянку і швидко один раз ополіскують невеликою кількістю дистильованої води для видалення з поверхні гранул NaOH натрію карбонату, що утворився в результаті поглинання лугом карбон (IV) оксиду з повітря. Потім NaOH переносять в колбу, доливають 500 мл води (об'єм води вимірюють циліндром і добре перемішують).

Лабораторна робота № 8

Приготування вихідного (стандартного) розчину оксалатної кислоти.

Мета роботи: Приготувати 250 мл. 0,1 н розчину $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

При титруванні оксалатної кислоти натрій гідроксидом відбувається реакція:



Отже, еквівалентна маса її дорівнює

$$m_E(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{2} = \frac{126,06}{2} = 63,03(\text{г} / \text{моль})$$

Розрахунок наважки:

$$g = \frac{63,03}{10,4} = 1,5759\text{г}$$

Методика роботи. Розраховану масу оксалатної кислоти (або близьку до розрахованої) зважують на аналітичних вагах з точністю до 0,0001 г., наважку переносять за допомогою лійки в мірну колбу на 250 мл, промивають лійку

дистильованою водою, доводять розчин до мітки і перемішують. Нормальність розчину оксалатної кислоти розраховують таким чином: Маса бюксу з оксалатною кислотою

<u>Маса бюксу</u>		Г
Наважка		А Г
3 1,5759	–	0,1Н розчин
3 А г		х Н розчин

$$x = \frac{0,1 \cdot A}{1,5759}$$

Лабораторна робота № 9

Встановлення концентрації розчину NaOH

Мета роботи: Встановити концентрацію розчину NaOH

а) За оксалатною кислотою

Методика роботи. Бюретку наповнюють розчином NaOH. В конічну колбу для титрування піпеткою переносять 20 (25) мл вихідного розчину оксалатної кислоти, доливають 2–3 краплини індикатора фенолфталеїну і титрують розчином лугу до появи слабко–рожевого забарвлення, яке не зникає на протязі 30 с. Титрування повторюють 2–3 рази. Нормальність розчину NaOH розраховують за формулою:

$$N_{NaOH} = \frac{V_{H_2C_2O_4} \cdot N_{H_2C_2O_4}}{V_{NaOH}}$$

б) За робочим титрованим розчином хлоридної кислоти.

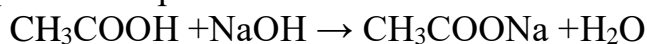
Методика роботи. Піпеткою відбирають 20 (25) мл робочого розчину HCl переносять в конічну колбу для титрування, доливають 2–3 краплини індикатора фенолфталеїна і титрують розчином NaOH до появи слабко–рожевого забарвлення, яке не зникає на протязі 30 с. Титрування повторюють 2–3 рази. Нормальність розчину NaOH розраховують за формулою:

$$N_{NaOH} = \frac{V_{HCl} \cdot N_{HCl}}{V_{NaOH}}$$

Лабораторна робота № 10 (Контрольно-експериментальна задача)

Визначення вмісту етанової кислоти

Методика роботи. Розчин задачі в мірній колбі ємністю 100 мл доводять дистильованою водою до мітки і перемішують. Відбирають піпеткою 25 (20) мл цього розчину, переносять в конічну колбу для титрування, потім доливають 2–3 краплини фенолфталеїну і титрують робочим розчином натрій гідроксиду до появи рожевого забарвлення, яке не зникає з часом. Реакція між ацетатною кислотою і лугом протікає за рівнянням:



Кількість етанової кислоти, виражену в грамах, розраховують за формулою:

$$B_{(z)} = \frac{N_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot m_E(CH_3COOH) \cdot 100}{1000 \cdot A}$$

де N_{NaOH} – нормальність робочого розчину натрій гідроксиду;

V_{NaOH} – об'єм розчину натрій гідроксиду, витрачений на титрування, мл;

$m_E(CH_3COOH)$ – еквівалентна маса етанової кислоти, моль/л;

100 – загальний об'єм задачі, мл;

A – об'єм задачі, взятий на дане титрування (аліквотна частина), мл.

Лабораторна робота № 11 (Контрольно-експериментальна задача)

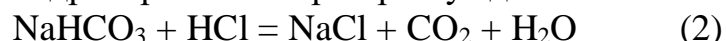
Визначення складу та вмісту соди

Мета: встановити склад соди та визначити відсотковий вміст компонентів соди.

Принцип методу ґрунтується на тому, що реакція між карбонатом натрію і хлоридною кислотою проходить в дві стадії. Спочатку кислота нейтралізує Na_2CO_3 “наполовину”, за реакцією:



Потім утворений гідрокарбонат натрію реагує далі з кислотою:



Тобто, крива титрування соди кислотою має два скачки й реакція характеризується двома точками еквівалентності.

Перша точка еквівалентності настає після того, як весь карбонат натрію нейтралізується кислотою за рівнянням (1) і розчин містить лише гідрокарбонат і хлорид натрію. Величина рН в першій точці еквівалентності рівна:

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{6,5 + 10,2}{2} = 8,35$$

де K_1 і K_2 - константи кислотності карбонатної кислоти.

Найбільше підходить, як індикатор для титрування до першої точки еквівалентності, фенолфталеїн.

Друга точка еквівалентності настає після того, як весь гідрокарбонат натрію прореагує за рівнянням (2).

Розчин в другій точці еквівалентності містить хлорид натрію і, крім того, насичений вуглекислим газом.

Чисельне значення рН в другій точці еквівалентності можна розрахувати за рівнянням:

$$pH = \frac{1}{2} pK_1 - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кисл}}; pH = \frac{1}{2} \cdot 6,5 - \frac{1}{2} \cdot 5 \cdot 10^{-2} = 3$$

де: $C_{\text{кисл}}$ - концентрація кислоти,

K_1 - перша константа дисоціації карбонатної кислоти.

Найкращими індикаторами для титрування до першої точки еквівалентності є фенолфталеїн, до другої точки еквівалентності - метиловий оранжевий.

Методика роботи. Наважку соди переносять у мірну колбу на 100 мл і розчиняють у дистильованій воді. Потім розчин доводять до мітки дистильованою водою і ретельно перемішують. Піпеткою переносять аліквотну

частину розчину в конічну колбу для титрування, додають 1 краплю фенолфталеїну і обережно титрують робочим розчином HCl до переходу забарвлення індикатора з рожевого в безбарвне. Записують V_1 (HCl) – об’єм кислоти, що пішов на титрування. До знебарвленого розчину додають 1 краплю метилового оранжевого і продовжують титрування розчином HCl до переходу забарвлення індикатора з жовтого на помаранчеве. Записують значення V_2 (HCl) – об’єм кислоти, що пішов на друге титрування. Титрування повторюють не менше трьох разів з новими порціями завдання. Розраховують середні значення V_1 (HCl) і V_2 (HCl), які використовують при розрахунку результатів аналізу.

Вміст Na_2CO_3 і NaHCO_3 в пробі підраховують так. Нехай на титрування з фенолфталеїном пішло V_1 мл 0,1 М розчину хлоридної кислоти, а загальний об’єм кислоти, затраченої на все титрування (з фенолфталеїном та метилоранжем), рівний V_2 мл. Тоді масова частка карбонату натрію дорівнює:

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{C \cdot 2V_1 \cdot f \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{10 \cdot q} \cdot \frac{V_b}{V}$$

де: C – концентрація розчину хлоридної кислоти (моль/л)

f – фактор еквівалентності (1/2)

M – молекулярна маса

На титрування NaHCO_3 витрачено $(V_2 - V_1)$ мл кислоти. Проте не всю кількість кислоти можна приймати в розрахунок при підрахунку результатів аналізу. Дійсно, $(V_2 - V_1)$ мл хлоридної кислоти витрачено на титрування не лише того NaHCO_3 , який був в пробі, але і на нейтралізацію NaHCO_3 , одержаного при реакції (1) між карбонатом натрію й кислотою. На титрування Na_2CO_3 до NaHCO_3 витрачено V_1 мл кислоти, значить на нейтралізацію NaHCO_3 , утвореного при реакції між Na_2CO_3 і кислотою було затрачено ще таку ж кількість хлоридної кислоти, тобто V_1 мл. Тому кількість кислоти, затраченої на титрування NaHCO_3 , що була в пробі, дорівнює: $(V_2 - 2V_1)$ мл.

Масову частку гідрокарбонату натрію підраховують за формулою:

$$\% \text{NaHCO}_3 = \frac{C \cdot (V_2 - 2V_1) \cdot f \cdot M_{\text{NaHCO}_3}}{10 \cdot q} \cdot \frac{V_b}{V}$$

Лабораторна робота № 12

Визначення кислотного числа індустриальних олив

Дану методику можна використати для визначення ефективності очищення (регенерації) індустриальних олив адсорбційним методом за основними їх фізико-хімічними характеристиками. Кислотне число досліджених індустриальних олив визначали прямим титруванням розчином лугу із застосуванням індикатору – лужного блакитного 6Б.

Методика роботи. В конічну колбу на 250 мл вносять пробу індустриальної оливи масою 20 г. При перемішуванні додають 40 мл розчину лужного блакитного 6Б до повного розчинення проби. Потім вміст колби титрують при легкому перемішуванні 0,05 М спиртовим розчином калій

гідроксиду до зміни блакитного забарвлення на червоне. Паралельно проводять контрольний дослід.

Кислотне число в мг КОН/г обчислюють по формулі:

$$K=(V_1-V_2)\cdot T/m,$$

де V_1 - об'єм 0,05 М спиртового розчину калій гідроксиду, витрачений на титрування проби, мл;

V_2 - об'єм 0,05 М спиртового розчину калій гідроксиду, витрачений на титрування контрольної проби, мл;

T- титр 0,05 М спиртового розчину калій гідроксиду, г/мл;

m- маса проби, г.

Контрольні питання:

1. Які вимоги ставлять до реакцій, що застосовують в титриметричному аналізі?
2. Які речовини називають стандартними (вихідними)?
3. Що таке стандарт- титри?
4. Що таке титр по речовині, що визначається?
5. Які стандартні речовини можна взяти, щоб встановити концентрацію хлоридної кислоти?
6. Чому стандарт-титри розчинів калій гідроксиду і натрій гідроксиду не можна зберігати більше трьох місяців?
7. Що таке індикаторна помилка титрування?
8. Чи можна використовувати криві титрування для слабких кислот і слабких основ? Які їх особливості?

Задачі для самостійного розв'язування

1. Розрахувати масу наважки негашеного вапна, що містить 90% (мас.) СаО та індифферентні домішки, на титрування розчину якого треба витратити 20 мл розчину НСІ з титром 0,01030 г/мл.
2. Розрахувати молярну концентрацію НСІ, якщо на титрування 0,4668 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ витрачено 18,38 мл цього розчину?
3. Який індикатор слід взяти для титрування 0,18 Н розчину NH_4OH 0,18 Н розчином НСІ? Побудуйте криву титрування. Визначте межі стрибка титрування і рН середовища в точці еквівалентності.
4. Яку наважку NaOH, що містить 8% індиферентних домішок, слід взяти для приготування:
 - а) 1 л розчину з $T(\text{NaOH}) = 0,0050$ г/мл;
 - б) 500 мл 0,15 М розчину NaOH;
 - в) 1,5 л розчину з $T(\text{NaOH}/\text{CaO}) = 0,0035$ г/мл.
5. Скільки мл сульфатної кислоти ($d=1,07$ г/мл) з масовою часткою H_2SO_4 10% треба взяти для дослідження, якщо на її титрування пішло 20,00 мл 2,0 Н розчину NaOH?
6. 100,00 мл 0,1 Н розчину NH_4OH титрують 0,1 Н розчином НСІ. Визначити рН вихідної точки титрування та точки еквівалентності.
7. Яка нормальна і молярна концентрація розчину H_2SO_4 , якщо на титрування 0,2156 г хімічно чистого Na_2CO_3 йде 22,35 мл цього розчину?

8. Який об'єм 10%-ого розчину Na_2CO_3 ($d=1,105$ г/мл) треба взяти для приготування:
- 1 л розчину з $T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,0050$ г/мл;
 - 1 л розчину з $T(\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{HCl}) = 0,0030$ г/мл?
9. Яку наважку речовини, що містить по масі 5% азоту, необхідно взяти для дослідження, щоб на титрування аміаку, одержаного з азоту, витратилось 15 мл 0,20 М розчину HCl ?
10. Для титрування взято 100,00 мл 0,1 Н розчину NH_4OH . При титруванні прилито 50,00 мл 0,1 Н розчину HCl . Визначити рН цієї проміжкової точки титрування. Побудуйте криву титрування. Визначте межі стрибка титрування і рН середовища в точці еквівалентності.
11. Для визначення точної концентрації розчину KOH наважку 2,350 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ розчинили в колбі ємністю 200,00 мл. На титрування 20,00 мл цього розчину витратили 19,36 мл розчину KOH . Розрахувати:
- молярну концентрацію KOH ;
 - його титр;
 - його титр по хлоридній кислоті.
13. Який об'єм хлоридної кислоти ($d=1,19$ г/мл, $w=38,82\%$) слід взяти для приготування 1500 мл 0,2 М розчину HCl ?
14. На титрування 96,3 мг $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ витратили 23,84 мл розчину NaOH . Розрахувати $T(\text{NaOH}/\text{HCl})$, якщо розчин лугу буде використовуватися при кількісному визначенні хлоридної кислоти.
15. Скільки мл розчину NaOH з титром по сульфатній кислоті 0,01215 г/мл необхідно для реакції з 30 мл розчину хлоридної кислоти з титром по NaOH 0,007315 г/мл?
16. Який індикатор слід взяти при титруванні 0,01 Н розчину NaOH розчином HCl ? Розрахуйте початок і кінець стрибка на кривій титрування.
17. На титрування янтарної кислоти масою 0,1560 г витрачено 26,00 см³ розчину KOH . Визначити молярну концентрацію еквіваленту і титр розчину KOH .
18. На нейтралізацію 25,00 см³ розчину H_2SO_4 з $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1125$ моль/дм³ витрачено 28,50 см³ розчину NaOH . Обчислити молярну концентрацію еквівалента NaOH .
19. Наважка технічної оксалатної кислоти масою 1,7020 г розчинена у мірній колбі місткістю 250,00 см³. На титрування 20,00 см³ одержаного розчину було використано 19,50 см³ стандартного розчину лугу ($K=1,006$; $c(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/дм³). Визначити масову частку кристалогідрату оксалатної кислоти в технічному продукті.
20. Наважка технічної оксалатної кислоти масою 0,1580 г розчинена в довільному об'ємі води і повністю відтитрована стандартним розчином лугу, концентрація якого становить 0,1055 моль/дм³. Об'єм титранту, який пішов на титрування, дорівнює 17,60 см³. Визначити масову частку $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в досліджуваному продукті.
21. На титрування розчину, що містить 0,2584 г безводної соди, витратили 21,35 см³ розчину сульфатної кислоти. Обчисліть титр сульфатної кислоти і титр сульфатної кислоти за натрій гідроксидом.

22. Наважка $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ масою 1,5985 г розчинена у мірній колбі місткістю 250,00 cm^3 . На титрування 10,00 cm^3 одержаного розчину кислоти використали 10,10 cm^3 розчину NaOH. Визначити $c(\text{NaOH})$; $K(\text{NaOH})$; T_{NaOH} . Записати хімічну реакцію. Вказати індикатор.
23. Для стандартизації розчину NaOH було взято 20,00 cm^3 розчину хлоридної кислоти, яку приготували з «фіксаналу» 0,1 моль/ dm^3 . На титрування цього розчину витратили 19,80 cm^3 розчину NaOH. Визначити: $c(\text{NaOH})$; $K(\text{NaOH})$; T_{NaOH} .
24. Визначити масову частку $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в забрудненому препараті, якщо на титрування наважки 0,1585 г витрачено 21,37 cm^3 0,1093M розчину KOH.
25. Наважку речовини 0,5514 г, яка містить натрій карбонат, розчинили у мірній колбі місткістю 100,00 cm^3 . На титрування 20,00 cm^3 розчину з фенолфталеїном використано 10,37 cm^3 0,1M розчину HCl з $K=1,037$. Розрахувати масову частку Na_2CO_3 в дослідній речовині.

Тестові завдання Варіант 1

1. При обчисленні результатів аналізу через титр робочого розчину за досліджуваною речовиною вводять:
 1. Коефіцієнт відхилення;
 2. Фактор перерахунку;
 3. Поправковий індекс;
 4. Коефіцієнт співвідношення;
 5. Поправковий коефіцієнт до молярної концентрації.
2. Хімічні реакції, що застосовуються в титриметричному аналізі, повинні відповідати таким вимогам:
 1. Всім переліченим;
 2. Перебігати з достатньою швидкістю;
 3. Бути практично не оборотними ;
 4. Дозволяти чітко фіксувати кінцеву точку титрування;
 5. Взаємодія між досліджуваною речовиною і титрантом має відбуватись стехіометрично.
3. При кількісному визначенні речовини титриметричним методом застосовують декілька способів титрування. Техніка замісникового титрування передбачає використання:
 1. Додаткового реактиву, який попередньо взаємодіє із досліджуваною речовиною;
 2. Двох бюреток для послідовного титрування двома різними титрантами;
 3. Двох індикаторів для почергового титрування одним титрантом;
 4. Двох титрантів, один з яких додається до досліджуваної речовини у надлишку;
 5. Додаткового реактиву, який титрується разом із досліджуваною речовиною.

4. Як називається спосіб титрування, за якого до аналізованої речовини А поступово додається речовина В до встановлення точки еквівалентності?
1. Прямим;
 2. Зворотним;
 3. Непрямим;
 4. Титруванням замісника;
 5. Титруванням за залишком.
5. Що називається титром розчину?
1. Маса речовини в грамах, яка міститься в 1 мл розчину;
 2. Маса речовини в грамах, яка міститься в 1 л розчину;
 3. Кількість еквівалентів речовини, яка міститься в 1 л розчину;
 4. Маса речовини в грамах, яка міститься в 1 мл розчинника;
 5. Маса речовини в грамах, яка міститься в 100 мл води.
6. Як називається титрований розчин, приготовлений за точною масою наважки із початкової речовини?
1. Стандартизованим;
 2. Розчином із встановленим титром;
 3. Розчином, приготовленим із стандарт - титру;
 4. Розчином з приготвленим титром;
 5. Титрованим.
7. Підберіть посуд, що використовується в титриметричних методах аналізу для відмірювання об'ємів додаткових реагентів:
1. Мірний циліндр;
 2. Мірна колба;
 3. Бюретка;
 4. Піпетка;
 5. Конічна колба.
8. Які індикатори використовують в титриметричному методі нейтралізації?
1. Окисно-відновні індикатори;
 2. Кислотно-основні індикатори;
 3. Зовнішні індикатори;
 4. Метал-індикатори;
 5. Редоксіндикатори
9. При зворотному титруванні водного розчину ацетатної кислоти в якості індикатора використовують:
1. Фенолфталеїн;
 2. Дифеніламін;
 3. Дифенілкарбазон;
 4. Еріохром чорний;
 5. Мурексид
10. Для кількісного визначення речовин використовують метод алкаліметрії, у якому титрантом є 0.1 М розчин гідроксиду натрію. Точну концентрацію гідроксиду натрію встановлюють за:
1. Калію дихроматом;
 2. Натрію тетраборатом;

3. Оксалатною кислотою;
 4. Натрію тіосульфатом;
 5. Амонію гідроксидом
11. Оберіть пару титрантів для кількісного визначення аміаку у розчині методом зворотнього титрування:
1. HCl, NaOH
 2. HCl, H₂SO₄
 3. KOH, NaOH
 4. NaOH, KCl
 5. H₂SO₄, K₂SO₄.
12. Кількісне визначення аміаку проводять методом:
1. Алкаліметрії, зворотне титрування
 2. Ацидиметрії, зворотне титрування
 3. Алкаліметрії, пряме титрування
 4. Ацидиметрії, пряме титрування
 5. Комплексонометрії
13. Стандартизацію розчину хлоридної кислоти проводять з використанням первинного стандартного розчину:
1. Na₂CO₃
 2. KMnO₄
 3. NaOH
 4. I₂
 5. KI
14. Як називається ділянка рН, в якій проходить зміна забарвлення індикатора?
1. Стрибок титрування;
 2. Константа індикатора;
 3. Інтервал переходу;
 4. Показник титрування;
 5. Точка нейтралізації.
15. Скільки см³ 2н розчину NaOH потрібно для нейтралізації розчину, що містить 2,45 г H₂SO₄?
1. 25
 2. 20
 3. 15
 4. 30
 5. 35

Варіант 2

1. Підберіть придатний методичний прийом, якщо речовина реагує з титрантом стехіометрично з достатньою швидкістю:
1. Спосіб прямого титрування;
 2. Титрування по заміщенню;
 3. Спосіб зворотнього титрування;
 4. Титрування з інструментальним фіксуванням точки еквівалентності;
- е) Метод взяття окремих наважок.

2. Який з наведених законів є теоретичною основою титриметричних методів аналізу?
1. Закон збереження маси речовини;
 2. Закон об'ємних співвідношень;
 3. Закон еквівалентів;
 4. Закон кратних співвідношень;
 5. Закон сталості складу.
3. Визначення точки еквівалентності в об'ємному аналізі проводять титруванням. Підберіть визначення поняття точки еквівалентності:
1. Значення рН, при якому закінчують титрування з даним індикатором;
 2. Значення рН, при якому проходить видима зміна кольору індикатора;
 3. Момент титрування, коли кількість титр анту строго еквівалентна кількості титрованої речовини;
 4. Момент титрування, коли $\text{pH}=7$;
 5. Момент титрування, коли $\text{pH}<7$.
4. Підберіть придатний методичний прийом, якщо досліджувана речовина реагує з титрантом стехіометрично, але повільно:
1. Спосіб зворотнього титрування;
 2. Титрування по заміщенню;
 3. Спосіб прямого титрування;
 4. Титрування з інструментальним фіксуванням точки еквівалентності;
 5. Метод взяття окремих наважок.
5. В аналізі використовують розчин , приготовлений за точною масою наважки, його називають:
1. Первинним стандартним розчином;
 2. Розчином із встановленим титром;
 3. Вторинним стандартним розчином;
 4. Стандартизованим розчином;
 5. Титрованим розчином.
6. Який спосіб титрування використовують, якщо до розчину досліджуваної речовини додають точно вимірний надлишок допоміжного титранту:
1. Неводне титрування;
 2. Пряме титрування;
 3. Замісникове титрування;
 4. Будь-яке титрування;
 5. Титрування за залишком.
7. При підборі рН-індикаторів найбільш істотне значення має:
1. рН середовища в точці еквівалентності;
 2. Природа титранту;
 3. Властивості продуктів реакції;
 4. Природа обумовлених речовин;
 5. Зміна рН середовища в процесі титрування.
8. У титриметричному аналізі використовують метод нейтралізації. Які робочі розчини (титранти) використовують у цьому методі?
1. KI , KMnO_4 ;

2. NaOH, HCl;
 3. AgNO₃, BaCl₂;
 4. NaNO₂, Na₂S₂O₃;
 5. KI, K₂Cr₂O₇
9. Оберіть індикатор та метод титриметричного аналізу для визначення гідроген карбонат-іонів в розчині задачі:
1. Фенолфталеїн, ацидіметрія;
 2. Метилоранж, ацидіметрія;
 3. Метилоранж, алкаліметрія;
 4. Фенолфталеїн, алкаліметрія;
 5. Мурексид, ацидіметрія
10. Який з приведених розчинів використовують як робочий (титрант) в методі алкаліметрії:
1. Калію гідроксид
 2. Хлоридної кислоти
 3. Оксалатної кислоти
 4. Натрію тетраборат
 5. Амонію гідроксид
11. Оберіть пару титрантів для визначення CH₃COOH методом зворотнього титрування:
1. NaOH, HCl
 2. HCl, H₂SO₄
 3. NaOH, AgNO₃
 4. NaOH, KOH
 5. NH₄NCS, AgNO₃
12. Кількісне визначення карбонатів і гідрокарбонатів проводять методом:
1. Зворотної алкаліметрії
 2. Зворотної ацидіметрії
 3. Прямої алкаліметрії
 4. Прямої ацидіметрії
 5. Комплексонометрії
13. За допомогою якого титриметричного методу аналізу можна провести кількісне визначення сульфатної кислоти розчином калію гідроксиду?
1. Алкаліметрії
 2. Ацидіметрії.
 3. Окислення-відновлення.
 4. Осадження.
 5. Комплексоутворення.
14. За якою сполукою встановлюють точну концентрацію хлоридної кислоти?
1. Натрій тетраборат
 2. Оксалатна кислота
 3. Магній сульфат
 4. Калій ихромат
 5. Натрій тіосульфат

15. Яку наважку (в г) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ треба взяти для приготування 25 см^3 $0,05\text{н}$ розчину?

1. $7,65 \cdot 10^{-2}$
2. $8,24 \cdot 10^{-2}$
3. $6,55 \cdot 10^{-2}$
4. $5,47 \cdot 10^{-2}$
5. $7,87 \cdot 10^{-2}$

Варіант 3

1. Як називається момент титрування, коли кількості реагуючих речовин є еквівалентними?

1. Точкою еквівалентності;
2. Точкою нейтралізації;
3. Кінцевою точкою титрування;
4. Показником титрування;
5. Перетитруванням.

2. Підберіть придатний методичний прийом, якщо речовина реагує з титрантом швидко, але не стехіометрично:

1. Спосіб прямого титрування;
2. Спосіб заміникового титрування;
3. Спосіб зворотного титрування;
4. Титрування з інструментальним фіксуванням точки еквівалентності;
5. Метод взяття окремих наважок.

3. Вкажіть способи фіксування кінцевої точки титрування:

1. Кількісний і якісний;
2. Прямий та непрямий;
3. Піпетування і окремих наважок;
4. Індикаторні та інструментальні;
5. Візуальні.

4. Оберіть посуд, який можна використати для вимірювання точного об'єму титранту в титриметричних методах аналізу:

1. Бюретка;
2. Мірна колба;
3. Мірний циліндр;
4. Конічна колба;
5. Мензурка.

5. До речовин, з яких можна приготувати первинні стандартні розчини титрантів відносяться:

1. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
2. NaOH ;
3. I_2 ;
4. KMnO_4 ;
5. HCl .

6. При проведенні титриметричного визначення речовини до реакційної системи додають індикатори. Індикаторна помилка титрування виникає у тому випадку, коли:

1. Показник константи іонізації продукту реакції не співпадає із показником титрування індикатора;
2. Показник константи іонізації титранта реакції не співпадає із показником титрування індикатора;
3. Скачок титрування є більшим за інтервал переходу індикатора;
4. Точка еквівалентності не співпадає з точкою кінця титрування;
5. Точка еквівалентності не співпадає із інтервалом переходу індикатора.

7. Кількісне визначення аміаку проводять методом:

1. Алкаліметрії, зворотне титрування
2. Ацидиметрії, зворотне титрування
3. Алкаліметрії, пряме титрування
4. Ацидиметрії, пряме титрування
5. Комплексонометрії

8. Укажіть, яку характеристику в титриметричних методах аналізу використовують при виборі індикатору:

1. Інтервал переходу;
2. Константа індикатора;
3. Стрибок титрування;
4. Показник титрування;
5. Точка нейтралізації.

9. Як називається метод аналізу, у якому робочим розчином є луг?

1. Алкаліметрія;
2. Ацидиметрія;
3. Комплексонометрія;
4. Редоксиметрія;
5. Гравіметрія

10. Вкажіть, які речовини можна визначити методом кислотно-основного титрування та методом окисно-відновного титрування?

1. Оксалатна кислота
2. Натрію сульфат
3. Кальцію нітрат
4. Натрію гідроксид
5. Амонію хлорид

11. Для кількісного визначення натрію карбонату в препараті методом кислотно-основного титрування застосовують індикатор:

1. Метилловий оранжевий
2. Мурексид
3. Метиленовий синій
4. Дифеніламін
5. Фероїн

12. У хімічній лабораторії хіміку-аналітику необхідно провести стандартизацію розчину натрію гідроксиду з молярною концентрацією 0,1 моль/л. Яку із сполук він вибере як первинний стандарт?

1. Хлоридну кислоту
2. Форміатну кислоту
3. Ацетатну кислоту
4. KI
5. Бензойну кислоту

13. Вкажіть пару стандартних речовин для стандартизації титрантів методу ацидиметрії:

1. Натрій карбонат, натрій тетраборат
2. Натрій хлорид, натрій тетраборат
3. Натрій сульфат, натрій карбонат
4. Натрій оксалат, натрій сульфат
5. Натрій бромід, натрій ацетат

14. За якого випадку під час титрування точка еквівалентності співпадає з точкою нейтральності?

1. Під час титрування сильної основи сильною кислотою;
2. Під час титрування слабкої основи сильною кислотою;
3. Під час титрування слабкої кислоти сильною основою;
4. Під час титрування слабкої основи слабкою кислотою;
5. Під час титрування солі сильною кислотою

15. Знайти титр розчину, на приготування 1 дм³ якого взято 5,2 г натрій гідроксиду.

1. $6,6121 \cdot 10^{-3}$;
2. $5,194 \cdot 10^{-3}$;
3. $4,858 \cdot 10^{-3}$;
4. $4,622 \cdot 10^{-3}$;
5. $5,851 \cdot 10^{-3}$

Тема: «Методи окислювально–відновного титрування (редоксиметрії)»

Загальна характеристика окислювально–відновних методів, окислювально–відновних реакцій, придатних для об'ємного титрування. Редокс–потенціал, вплив концентрації і середовища на його значення. Константа рівноваги редокс–реакцій. Еквівалент окисника та відновника. Криві титрування. Визначення точки еквівалентності, окислювально–відновні індикатори.

Перманганатометрія. Титрування перманганатом у кислому і лужному середовищах. Застосування перманганатометричного титрування. Окислення оксалатної кислоти і двохвалентного заліза. Йодометрія. Суть методу. Робочі розчини, їх приготування і стандартизація. Умови проведення йодометричних визначень. Визначення окисників і відновників йодометричним методом.

Теоретичні основи методу

Методи окисно-відновного титрування ґрунтовані на використанні реакцій, які пов'язані з переносом електронів, тобто окисно-відновних процесів.

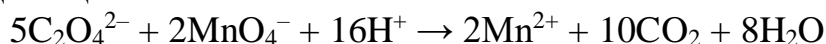
Ці методи дозволяють визначати всі неорганічні речовини та багато органічних сполук (у тому числі і фармацевтичні препарати, переважна більшість яких, є відновниками).

Окисно-відновних реакцій відомо багато (біля 100 000). В кількісному аналізі використовують тільки ті реакції, які відповідають загальним вимогам, які висувають до реакцій в титриметричному аналізі:

1. *Реакції повинні перебігати практично до кінця.* Окисно-відновна реакція проходить тим повніше, чим більше константа окисно-відновної рівноваги. Чим більше різниця в значеннях стандартних окисно-відновних потенціалах редокс-пар, що беруть участь в процесі $\Delta E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ$, тим більше K рівноваги, тим повніше проходить реакція.

В кількісному аналізі використовують реакції з константами рівноваги $K_p > 1 \cdot 10^8$, вони є стехіометричними. ЕРС (ΔE°) при хімічних способах встановлення кінця титрування повинна бути не менш, ніж 0,4-0,5 В, при інструментальних – не менш, ніж 0,2 В. В протилежному випадку реакція проходить або не до кінця, або при титруванні відсутній різкий стрибок потенціалу поблизу точки еквівалентності.

2. *Реакція повинна перебігати достатньо швидко*, щоб рівновага, за якої реальні редокс-потенціали були рівними, встановлювалась практично миттєво. Якщо реакція перебігає повільно, її прискорюють, підвищуючи температуру розчинів або додаючи каталізатори. Іноді каталізаторами є самі продукти реакції. Так, наприклад, при перманганатометричному титруванні оксалатів в кислому середовищі



каталізатором є катіони Мангану(II) – продукти реакції. Тому спочатку реакція перебігає повільно, з накопиченням Mn^{2+} прискорюється. Такі реакції називаються *автокаталітичними*.

3. *Реакція повинна перебігати стехіометрично, побічні процеси виключені.*

4. *Кінцева точка титрування повинна визначатись точно й однозначно.*

В якості стандартних речовин використовують розчини окисників або відновників.

У залежності від властивостей титранту, що використовують, розрізняють:

оксидиметрію – метод визначення відновників шляхом титрування їх стандартними розчинами окисників. Наприклад, в якості титрантів використовують стандартні розчини калій бромату, калій перманганату, калій дихромату тощо;

редуктометрію – метод визначення окисників шляхом титрування їх стандартними розчинами відновників. Наприклад, в якості титрантів використовують стандартні розчини аскорбінової кислоти, розчини солей Ферум(II)-катіона.

Розроблено більш, ніж 50 методів окисно-відновного титрування (редокс-методів). Їх класифікують за типом титранту. Найбільш поширене використання отримали наступні методи:

- перманганатометрія (титрант – розчин KMnO_4);
- йодометрія (титранти – розчини I_2 та $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$);
- броматометрія (титрант – розчин KBrO_3);
- нітритометрія (титрант – розчин NaNO_2);
- хроматометрія (титрант – розчин $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$);
- цериметрія (титрант – розчин Ce(IV));
- аскорбінометрія (титрант – розчин аскорбінової кислоти);
- йодохлориметрія (титрант – розчин ICl) та ін.

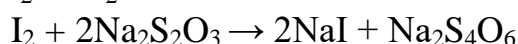
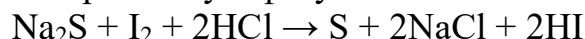
В редокс-методах використовують пряме, зворотнє, замісникове титрування.

Пряме титрування використовують у тих випадках, коли швидкість реакції значна, а $E_{PC} \geq 0,4 \text{ В}$, що забезпечує повноту її перебігу.

Прямим титруванням визначають, наприклад, діод (титрант-відновник $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $E_{PC} \geq 0,42 \text{ В}$, $K_p = 10^{12}$), солі Феруму(II) (титрант – розчин KMnO_4 , $E_{PC} \geq 0,74 \text{ В}$, $K_p = 10^{6,4}$) та ін.

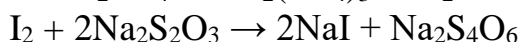
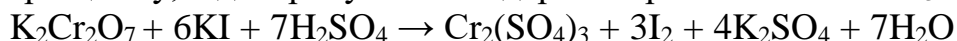
Зворотнє титрування використовують, якщо реакція перебігає повільно, а також для визначення летких сполук та тих, що прямо не реагують з титрантом.

Наприклад, при визначенні сульфід-іонів, до їх розчину додають точно відомий надлишок стандартного розчину діоду, залишок якого відтитрують стандартним розчином натрій тіосульфату:



Титрування замісника використовують у тих випадках, коли досліджувана речовина не вступає в окисно-відновну реакцію з титрантом або реакція проходить не стехіометрично.

Наприклад, при йодометричному визначенні сильних окисників у кислому середовищі до їх розчину додають надлишок розчину KI . Діод, який виділився при цьому, відтитрують стандартним розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.



Окисно-відновні індикатори

Визначення кінцевої точки титрування в редокс методах здійснюють безіндикаторним методом або за допомогою специфічних редокс-індикаторів.

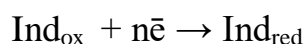
Безіндикаторні методи використовують тоді, коли титрант забарвлений, а продукт його реакції з досліджуваною речовиною – безбарвний (перманганатометрія), або в тому випадку, коли продукт реакції має інтенсивне забарвлення (броматометрія).

До **специфічних індикаторів** відносять крохмаль, який використовують в йодометрії. Крохмаль – індикатор на присутність вільного діоду, точніше

$[I_3]^-$. В присутності $[I_3]^-$ крохмаль синіє. Це пояснюється адсорбцією $[I_3]^-$ на амілозі, яка входить до складу крохмалю. З перебігом часу в розчині крохмалю проходить гідроліз, полісахаридні ланцюги скорочуються і забарвлення з синього перетворюється на червоне. Тому використовують свіжоприготовлені 1 % розчини крохмалю.

Редокс-індикатори – це органічні речовини, які змінюють свій колір у залежності від зміни окисно-відновного потенціалу системи.

Редокс-індикатори мають дві форми – окиснену Ind_{ox} та відновлену Ind_{red} , колір цих форм відрізняється:



Перехід індикатору з однієї форми в іншу та зміна його забарвлення відбувається при певному діапазоні значень величини редокс-потенціалу – **інтервалу переходу індикатору**. Перехід забарвлення індикатору спостерігається при рівних концентраціях окисненої та відновленої форм індикатору.

Редокс-індикатори, які зворотно змінюють свій колір в залежності від потенціалу системи, та найчастіше використовуються індикатори, наведені в таблиці 4:

Таблиця 4

Індикатори методу окисно-відновного титрування

Індикатор	Окиснена форма	Відновлена форма
дифеніламін	безкольорова	фіолетово-синя
фенілантранілова кислота	безкольорова	червоно-фіолетова
ферроїн	червона	синя
метиленовий синій	синьо-зелена	безбарвна

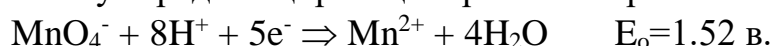
Вибір редокс-індикаторів здійснюють при порівнянні редокс-потенціалів системи та індикатору, які наведені в довідниках або за кривими титрування при умові, що інтервал переходу індикатору знаходиться в межах стрибка титрування.

Перманганатометрія

Перманганатометрія - метод аналізу, робочим розчином якого служить перманганат калію $KMnO_4$.

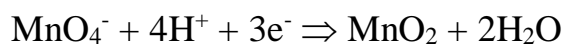
Застосування перманганату ґрунтується на його здатності залежно від умов (кислотність середовища), кількісно відновлюватись до двовалентного або чотиривалентного мангану.

У сильно кислому середовищі реакція протікає за рівнянням:



Кислоту слід вводити в такій кількості, щоб розчин був приблизно 1 моль/л по відношенню до йонів гідрогену. Найбільш ефективно використовувати для цього сульфатну кислоту.

В слабо кислих, нейтральних або слабо лужних розчинах перманганат відновлюється до чотиривалентного мангану, який виділяється з розчину у вигляді нерозчинного осаду:



Осад MnO_2 затрудняє спостереження точки кінця титрування і робить визначення менш зручним. Однак, титрування в слабо кислому або лужному розчині при відповідних умовах може дати непогані результати, наприклад, при визначенні мангану й хрому.

Перманганат калію не має властивостей вихідної речовини, препарат завжди містить більшу або меншу кількість домішок, яких важко позбутись. Крім того, концентрація розчину перманганату калію з часом змінюється внаслідок його самовільного відновлення під впливом світла, невеликих кількостей органічних речовин, які попадають у розчин у вигляді пилу, тощо. Тому розчин перманганату калію точно відомої концентрації не можна приготувати безпосередньо з наважки, взятої на аналітичних терезах. Потрібну кількість препарату відважують на технічних терезах і готують розчин приблизної концентрації. Точну концентрацію розчину встановлюють за іншими вихідними речовинами. Найчастіше для цього користуються оксалатною кислотою або оксалатом натрію. Іноді використовують також сіль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, оксид арсену As_2O_3 , йодид калію, йодат калію KIO_3 , гексаціаноферит (II) калію $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ферум Fe, аргентум Ag, стибій Sb та інші.

Для кількісних визначень найзручніше користуватися 0,05-0,1 моль-екв/л розчинами перманганату калію. Розчини більшої концентрації не застосовують через обмежену розчинність KMnO_4 у воді. Більш розведені розчини нестійкі і швидко розкладаються.

При титруванні розчином перманганату, звичайно не застосовують індикаторів. Точку еквівалентності встановлюють за рожевим забарвленням, яке виникає від невеликого надлишку добавленого розчину перманганату; отже, індикатором є сам робочий розчин.

Проте у випадках, коли досліджуваний розчин забарвлений і в ньому важко помітити рожеве забарвлення від однієї надлишкової краплі перманганату, необхідно використовувати індикатори. Найбільш широке застосування в перманганатометрії знайшли такі індикатори, як дифеніламін, індиго, фенілантранілова кислота.

Лабораторна робота № 13

Приготування робочого розчину калію перманганату

Мета роботи: Приготувати 1000 мл 0,1 Н розчину KMnO_4 .

Методика роботи. Калію перманганат не є вихідною речовиною, оскільки він завжди містить у вигляді домішок манган (IV) оксид, від якого дуже важко позбутися. Крім того, концентрація перманганату калію а часом змінюється під дією світла і внаслідок відновлення його невеликою кількістю органічних речовин, які потрапляють в розчин у вигляді пилу.

Тому розраховану кількість калію перманганату зважують на технічних терезах і готують розчин приблизної концентрації, відмірюючи воду циліндром. Точну концентрацію перманганату встановлюють через 10–12 днів по вихідній речовині – оксалатній кислоті.

Розрахунок наважки KMnO_4 . Відновлення MnO_4^- до Mn^{2+} протікає з приєднанням п'яти електронів, тому еквівалентна маса KMnO_4 дорівнює:

$$m_E(\text{KMnO}_4) = \frac{158,03}{5} = 31,61 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Для приготування 1000 мл 0,1 Н розчину необхідна наважка, що дорівнює 3,161 г (1/10 частина еквівалентної маси).

Лабораторна робота № 14

Встановлення концентрації вихідного розчину калію перманганату

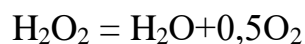
Методика роботи. Бюретку наповнюють розчином калію перманганату. В колбу для титрування піпеткою переносять 20 (25 мл) вихідного розчину оксалатної кислоти, доливають 15–20 мл розчину сульфатної кислоти (1:4) для створення кислотності середовища. Нагрівають розчин до 70 – 80 °С (не можна доводити до кипіння, оскільки в цьому випадку розкладається оксалатна кислота) і титрують розчином калію перманганату. На початку титрування до гарячого розчину оксалатної кислоти доливають декілька крапель перманганату і чекають зникнення рожевого забарвлення. Кожну нову порцію розчину KMnO_4 доливають після зникнення забарвлення попередньої порції. Титрують до появи забарвлення, яке не зникає на протязі 30 с. Нормальність розчину визначають за формулою:

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{KMnO}_4}}$$

Лабораторна робота № 15

Визначення вмісту гідроген пероксиду

Пергідроль – препарат, що містить біля 30% H_2O_2 . Якість препарату визначається масовою часткою H_2O_2 . З часом пероксид водню поступово розкладається з виділенням кисню:



Цей розклад значно сповільнюється в присутності стабілізаторів (саліцилова кислота, пірафосфорнокислий натрій). Однак при тривалому зберіганні навіть в присутності стабілізаторів пероксид водню повільно розкладається і вміст H_2O_2 зменшується. Для перевірки якості реактиву необхідно визначати масову частку H_2O_2 . Пероксид водню володіє одночасно властивостями окисника та відновника. При кількісному визначенні гідроген пероксиду можна використовувати і окисні, і відновні його властивості.

В перманганатометричному методі використовуються відновні властивості гідроген пероксиду. Реакція між гідроген пероксидом і калію перманганатом протікає згідно рівняння:



Методика роботи. Наважку гідроген пероксиду беруть з таким розрахунком, щоб отримати 100 мл приблизно 0,1 Н розчину. З рівняння реакції видно, що еквівалентна маса гідроген пероксиду дорівнює 1/2 молярної маси, тобто

$\frac{34,016}{2} = 17,01 \text{ г/моль}$. Отже, 100 мл 0,1 Н розчину повинні містити

$\frac{17,01}{10 \cdot 10} = 0,1701 \text{ г H}_2\text{O}_2$. Пергідроль містить біля 30% H_2O_2 ; тому для аналізу

треба зважити $\frac{0,1701 \cdot 100}{30} \approx 0,6 \text{ г}$ препарату.

Наважку беруть на аналітичних терезах: спочатку зважують порожній бюкс, потім в нього наливають біля 0,5–0,6 мл пергідролу і знову зважують. Після цього в бюкс наливають 15–20 мл води, розчин кількісно переносять в мірну колбу ємністю 100 мл, доводять дистильованою водою до мітки і вміст колби ретельно перемішують.

Для визначення відбирають піпеткою з колби 20 або 25 мл розчину, переносять розчин в конічну колбу, доливають до розчину 10–15 мл розведеної (1:4) сульфатної кислоти і вміст колби титрують (без нагрівання) робочим розчином калію перманганату до появи рожевого забарвлення, яке не зникає на протязі 1 хв. Титрування повторюють ще 1–2 рази.

Масову частку гідроген пероксиду розраховують за формулою:

$$w(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot m_E(\text{H}_2\text{O}_2)}{g \cdot 10}$$

де N_{KMnO_4} – нормальність розчину перманганату калію;

V_{KMnO_4} – об'єм розчину перманганату калію, витраченого на титрування, мл;

$m_E(\text{H}_2\text{O}_2)$ – еквівалентна маса гідроген пероксиду, г/моль;

g – наважка, г.

Контрольно-експериментальна задача.

Розчин задачі в мірній колбі на 100 мл розводять водою до мітки і перемішують. Відбирають піпеткою 20 (25) мл цього розчину, переносять в колбу для титрування, доливають 10–15 мл H_2SO_4 (1:4) і титрують робочим розчином KMnO_4 (без нагрівання) до появи рожевого забарвлення, яке не зникає на протязі 1 хв.

Кількість H_2O_2 в грамах розраховують за формулою:

$$B_{(г)} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot m_E(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot 100}{1000 \cdot A}$$

де N_{KMnO_4} – нормальність робочого розчину;

V_{KMnO_4} – об'єм робочого розчину, що пішов на титрування, мл;

$m_E(\text{H}_2\text{O}_2)$ – еквівалентна маса гідроген пероксиду, г/моль;

100 – запальний об'єм розчину задачі;

A – об'єм розчину задачі, взятий для титрування (аліквотна частина).

Лабораторна робота № 16

Визначення окислювальності води

Окислювальність води характеризується кількістю грамів кисню, яка потрібна для окислення органічних речовин, що містяться в 100 мл води. Для питної води цей показник не повинен перевищувати 1 мг/дм³. Окислення ведуть за допомогою розчину перманганату в середовищі сульфатної кислоти.

Методика роботи. Відберіть 100 мл досліджуваного зразку води і перелийте в конічну колбу об'ємом 300 мл, потім долийте туди ж 5 мл сульфатної кислоти (1:3) і 10 мл 0,05 моль-екв/л розчину перманганату калію. Суміш нагрівають до кипіння і кип'ятять 10 хв. (В колбу кидають кусочки фарфору або пемзи). Знебарвлення розчину свідчить про недостатню кількість введеного окислювача; у цьому випадку відбирають ще пробу води й визначення повторюють з більшою кількістю перманганату. Після кип'ятіння протягом 10 хвилин до розчину додають 10 мл 0,05 моль-екв/л розчину оксалатної кислоти й надлишок її відтитрують 0,05 моль-екв/л розчином перманганату калію.

Окислювальність води обчислюють за формулою:

$$X = [(V_1 + V_2) \cdot C_{KMnO_4} - V_3 \cdot C_{H_2C_2O_4}] \cdot 1000 \cdot 0,008$$

де X - окислювальність води;

V_1 - об'єм перманганату калію, який додають до води перед кип'ятінням, мл;

V_2 - об'єм перманганату калію, який пішов на титрування надлишку оксалатної кислоти, мл;

V_3 - об'єм добавленої оксалатної кислоти;

C_{KMnO_4} - концентрація розчину перманганату калію;

0,008 - тисячна частина грам-еквіваленту кисню;

1000 - коефіцієнт перерахунку.

Контрольні питання:

1. Чи потрібно брати точну наважку калій перманганату для приготування титрованого розчину? Чому?
2. Яку дію має світло на розчин калій перманганату при його зберіганні?
3. Чому титрування оксалатної кислоти калій перманганатом в кислому середовищі необхідно проводити при температурі 70-80 °С.
4. Що таке індикатори редоксиметрії? В яких випадках їх доцільно використовувати?
5. Які речовини можна визначати методом перманганатометрії?

Задачі для самостійного розв'язування

1. Розрахувати масу наважки солі Феруму(II) для аналізу на вміст Fe^{2+} - катіонів методом перманганатометрії. Вміст Феруму(II) в солі становить близько 20%.

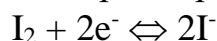
2. Наважка амоній оксалату $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) масою 3,5740 г розчинена в мірній колбі об'ємом 500 cm^3 . Обчислити молярну концентрацію еквіваленту амоній оксалату, коефіцієнт поправки, титр і титр амоній оксалату за калій перманганатом.
3. Наважка оксалатної кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) масою 1,5020 г розчинена в мірній колбі об'ємом 250 cm^3 . На титрування $25,00 \text{ cm}^3$ цього розчину витрачено $23,68 \text{ cm}^3$ титранту калій перманганату. Обчислити молярну концентрацію еквіваленту калій перманганату, коефіцієнт поправки, титр титранта.
4. Наважка безводної оксалатної кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (х.ч.) масою 0,6895 г розчинена у вільному об'ємі води та відтитрована розчином калій перманганату. Об'єм, що витратили на титрування, дорівнює $30,82 \text{ cm}^3$. Обчислити молярну концентрацію еквіваленту калій перманганату, коефіцієнт поправки, титр.
5. На титрування розчину амоній оксалату $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ витрачено $25,80 \text{ cm}^3$ стандартного розчину калій перманганату. Титр відповідності калій перманганату за амоній оксалатом $0,007106 \text{ г/см}^3$. Обчислити масу амоній оксалату в розчині, що титрували.
6. Наважка амоній оксалату масою 1,9710 г розчинена в мірній колбі об'ємом 500 cm^3 . На титрування $25,00 \text{ cm}^3$ цього розчину витрачено $28,25 \text{ cm}^3$ стандартного розчину калій перманганату ($c(1/5\text{KMnO}_4) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$; $K = 0,9530$). Обчислити масову частку $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ у зразку.
7. До $25,00 \text{ ml}$ розчину KClO_3 було додано $35,00 \text{ ml}$ $0,1005 \text{ N}$ розчину FeSO_4 , надлишок якого був відтитрований $8,00 \text{ ml}$ $0,1213 \text{ N}$ розчину калію перманганату. Розрахуйте масу KClO_3 в розчині.
8. В мірній колбі ємкістю 250 cm^3 приготовлено розчин, що містить $0,7112 \text{ г}$ амонію оксалату. Який об'єм $0,045 \text{ N}$ калію перманганату витратиться на титрування 25 cm^3 одержаного розчину амонію оксалату?
9. На титрування $25,00 \text{ ml}$ досліджуваного розчину натрію оксалату витрачається $26,80 \text{ ml}$ розчину калію перманганату з титром $0,005751 \text{ г/мл}$. Розрахувати масу натрію оксалату, що міститься в $500,00 \text{ ml}$ досліджуваного розчину.
10. Розчин гідроген пероксиду виготовили в мірній склянці на $100,00 \text{ ml}$. Відібрали піпеткою $25,00 \text{ ml}$ цього розчину, додали 10 ml сульфатної кислоти (1:4) і відтитрували $0,0512 \text{ N}$ розчином калію перманганату. На титрування пішло $20,50 \text{ ml}$ титранту. Визначити масу гідроген пероксиду в розчині.
11. Аналіз було виконано за наведеною нижче методикою. Результат аналізу виявився невірним. В чому причина? Досліджуваний розчин гідроген пероксиду розвели гарячою водою, додали $10\text{-}15 \text{ ml}$ концентрованої хлоридної кислоти і відтитрували розчином перманганату до досягнення точки еквівалентності.
12. Аналіз було виконано за наведеною нижче методикою. Результат аналізу виявився невірним. В чому причина? Для визначення вмісту кальцію в препараті до досліджуваного розчину додали надлишок розчину амонію

- оксалату. Осад відфільтрували і промили гарячою водою. Одержаний фільтрат відтитрували розчином калію перманганату відомої концентрації до досягнення точки еквівалентності.
13. До 30,00 мл 0,0517 Н сульфатнокислого розчину калію перманганату додали досліджуваний розчин натрію нітриту. Надмір калію перманганату відтитрували 12,00 мл 0,0500 Н розчину оксалатної кислоти. Визначте масу натрію нітриту в досліджуваному розчині.
 14. Розрахуйте нормальність розчину перманганату калію, його титр, титр за ферум (II) сульфатом, якщо на титрування 0,3038 г FeSO_4 витрачається 20,15 см^3 титранту.
 15. 10 см^3 розчину гідроген пероксиду розбавили до помітки в мірній колбі об'ємом 200 см^3 . На титрування 15,00 см^3 цього розчину витрачено 13,75 см^3 розчину титранту з молярною концентрацією еквіваленту калій перманганату 0,0979 моль/ дм^3 . Обчислити масу H_2O_2 в 100 см^3 вихідного розчину.
 16. Аналіз було виконано за наведеною нижче методикою. Результат аналізу виявився невірним. В чому причина? При встановленні концентрації розчину калію перманганату до розчину оксалатної кислоти певної концентрації додали 1 мл розчину сульфатної кислоти (1:4) і суміш відтитрували розчином калію перманганату до появи незникаючого рожевого забарвлення.
 17. В мірній колбі на 250,00 мл приготовлено розчин, що містить 0,7112 г натрію оксалату. Який об'єм 0,0455 Н калію перманганату витратиться на титрування 25,00 мл одержаного розчину натрію оксалату? Напишіть рівняння відповідних реакцій.
 18. З наважки препарату 0,3864 г виділили кальцій у вигляді кальцію оксалату. Кальцію оксалат потім розчинили в сульфатній кислоті і відтитрували 21,15 мл розчину калію перманганату з $T_{\text{KMnO}_4/\text{CaC}_2\text{O}_4} = 0,0074 \text{ г/мл}$. Яка масова частка кальцію в препараті? Напишіть рівняння відповідних реакцій.
 19. 5,00 см^3 розчину гідроген пероксиду розведено у мірній колбі місткістю 100 см^3 . На титрування 20,00 см^3 одержаного розчину у кислому середовищі використано 18,50 см^3 стандартного розчину калій перманганату $c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) = 0,1$ моль/ дм^3 ; $K = 1,015$. Розрахувати вміст гідрогену пероксиду в 100 см^3 вихідного розчину (г/100см^3). Записати хімічну реакцію, підібрати коефіцієнти методом електронно-іонного балансу.
 20. Наважку зразку оксалатної кислоти масою 2,0000 г розчинили в 300,00 мл води. На титрування 25,00 мл одержаного розчину витратили 24,50 мл 0,1064 Н розчину калію перманганату. Розрахуйте масову частку оксалатної кислоти в досліджуваному зразку.
 21. Розрахуйте нормальність і титр розчину калію перманганату, якщо на титрування 20,00 мл розчину натрію оксалату, одержаного розчиненням наважки 0,3407 г в мірній колбі на 100,00 мл, витрачається 20,15 мл розчину калію перманганату.

22. Розрахуйте масову частку оксалатної кислоти в забрудненому препараті, якщо на титрування наважки його масою 0,1582 г, розчиненої в зручному для титрування об'ємі води, витрачено 21,37 мл 0,0505 Н розчину калію перманганату.
23. Аналіз було виконано за наведеною нижче методикою. Результат аналізу виявився невірним. В чому причина? При встановленні концентрації розчину калію перманганату до розчину оксалатної кислоти певної концентрації додали 1 мл розчину хлоридної кислоти (1:4) і суміш відтитрували розчином калію перманганату до появи незникаючого рожевого забарвлення.
24. Скільки г кальцію міститься в 250,00 мл розчину кальцію хлориду, якщо після введення до 25,00 мл його 40,00 мл 0,1000 Н розчину амонію оксалату і після відділення утвореного осаду кальцію оксалату на титрування фільтрату витрачено 15,00 мл 0,0200 Н розчину калію перманганату?
25. Яка масова частка заліза в досліджуваному препараті, якщо при аналізі 0,1400 г його після відповідної підготовки на титрування одержаного сульфатнокислого розчину витрачено 24,85 мл 0,0988 Н розчину калію перманганату (написати рівняння реакції).

Йодометрія

Йодометрією називають метод титриметрії, в основі якого лежить процес:



Тобто, цей метод заснований на вимірюванні кількості виділеного або поглиненого йоду.

Нормальний окисно-відновний потенціал системи $I_2/2I^-$ $E^0=0,54$ В. Тому метод може використовуватися як для визначення речовин-відновників, так і речовин-окисників. Речовини, потенціал яких більший вказаної величини, є окисниками по відношенню до I^- -іонів. В цьому випадку реакція направлена справа наліво з виділенням вільного йоду. До таких речовин відносяться, наприклад, $K_2Cr_2O_7$, $KBrO_3$, $KMnO_4$, Cl_2 , Br_2 та інші.

Речовини, окисно-відновний потенціал яких менший вказаної величини, ($E < 0,54$ В) є відновниками по відношенню до вільного йоду. При цьому реакція направлена зліва направо і відбувається з поглиненням йоду. До таких речовин відносяться, наприклад, Na_2SO_3 , $Na_2S_2O_3$, H_2S , $SnCl_2$ та інші.

Вимірюючи кількість йоду, виділеного окисниками або поглиненого відновниками, можна розрахувати ту кількість окисників або відновників, що вступили в реакцію.

Робочими розчинами йодометричних визначень служать стандартні розчини тіосульфату натрію та біхромату калію.

В йодометрії використовують пряме, зворотне та замісникове титрування.

Пряме титрування розчином $Na_2S_2O_3$ використовують при аналізі йоду.

Методом *прямого титрування розчином I_2* визначають досить сильні відновники, такі як сульфат-іони (SO_3^{2-}), тіосульфат-іони ($S_2O_3^{2-}$), аскорбінову кислоту, $SnCl_2$ та інші.

Методом *зворотного титрування* визначають речовини, які повільно реагують з йодом (сульфіди S^{2-} , глюкозу, антипірін, формальдегід, Hg_2Cl_2).

Методом *замісничого титрування* визначають сильні окисники ($KMnO_4$, $KClO_3$, H_2O_2 , солі $Cu(II)$, солі $Fe(III)$ та ін.). При визначенні сильних окисників їх заміщують у кислому середовищі еквівалентною кількістю йоду, який виділяється при взаємодії окисника з калій йодидом, потім йод, який виділився, титрують стандартним розчином натрій тіосульфату.

Кінцеву точку титрування в йодометрії можна визначити:

- *безіндикаторним методом*. Розчин йоду має червоно-бурий колір, тому при титруванні цим розчином надлишкова крапля його забарвлює розчин, що титрується у світло-жовтий колір;
- *зі специфічним індикатором* – 0,5 % розчином крохмалю. У присутності крохмалю, який утворює з йодом сполуку інтенсивно-синього кольору, кінцева точка титрування визначається дуже чітко. При титруванні розчину йоду розчином натрій тіосульфату розчин стає світло-жовтим тоді, коли основна маса йоду вже відтитрована. В цей момент треба додати декілька крапель крохмалю, розчин забарвлюється у синій колір, і продовжити титрування до знебарвлення синього кольору розчину.

Розчин крохмалю готують таким чином: 0,5 г крохмалю ретельно перемішують у невеликій кількості холодної води, потім суміш вливають до 100 см^3 окропу, добре розмішують і кип'ятять 1-2 хв. Додають 1 г саліцилової кислоти або цинк хлориду. Після охолодження розчин готовий до використання.

Лабораторна робота № 17

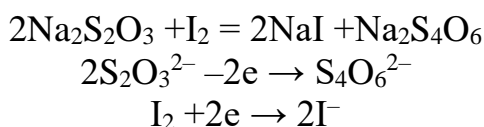
Приготування робочого розчину натрію тіосульфату

Мета роботи: Приготувати 1000 мл 0,05 Н розчину $Na_2S_2O_3$.

Методика роботи. Робочий розчин натрію тіосульфату застосовується при йодометричному визначенні окисників, для титрування йоду, що виділяється під час реакції окисника з йодидом калію.

Натрію тіосульфат $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ не задовольняє всім вимогам, які ставляться до вихідних речовин, і тому приготувати титрований розчин його по точній наважці не можна. Натрій тіосульфат зважують на технічних терезах, а встановлення титру розчину проводять через 10 днів після приготування.

Розрахунок наважки. Під час титрування між $Na_2S_2O_3$ і I_2 відбувається реакція:



При цьому два йони тіосульфату віддають молекулі I_2 два електрони. Тому, еквівалентна маса натрію тіосульфату дорівнює $\frac{2 \cdot M}{2}$, тобто 1 М або 248,2 г/моль. Еквівалентна маса йоду дорівнює 126,9 г/моль.

Для приготування 1000 мл 0,05 Н розчину натрію тіосульфату необхідна наважка, що дорівнює 12,41 г (1/20 частина еквівалентної маси).

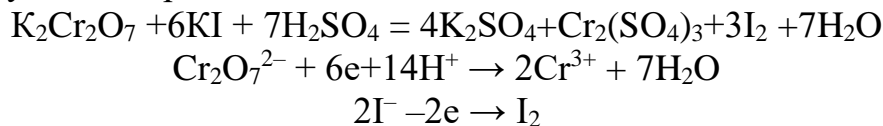
Точну концентрацію натрію тіосульфату встановлюють по вихідній (стандартній) речовині калію біхромату $K_2Cr_2O_7$.

Лабораторна робота № 18

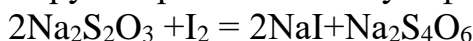
Приготування вихідного розчину калію біхромату

Мета роботи: Приготувати 250 мл 0,05 Н розчину $K_2Cr_2O_7$.

Методика роботи. При встановленні нормальності робочого розчину $Na_2S_2O_3$ відбуваються реакції:



Йод, що виділився титрують розчином тіосульфату:



Оскільки в реакції з KI молекула $K_2Cr_2O_7$ одержує шість електронів, то еквівалентна маса калію біхромату дорівнює:

$$m_E(K_2Cr_2O_7) = \frac{M}{6} = \frac{294,2}{6} = 49,03 \text{ г/моль}$$

Розрахунок наважки. Для приготування 250 мл 0,05 Н розчину $K_2Cr_2O_7$ необхідна наважка:

$$g = \frac{m(K_2Cr_2O_7)}{20 \cdot 4} = \frac{49,03}{80} = 0,6129 \text{ г}$$

Розраховану кількість $K_2Cr_2O_7$ (чи близьку до розрахованої) зважують в бюксі на аналітичних терезах з точністю до 0,0001 г. Наважку за допомогою сухої лійки переносять в мірну колбу на 250 мл, промивають бюкс 2–3 рази дистильованою водою, доводять розчин до мітки і ретельно перемішують.

Маса бюксу з $K_2Cr_2O_7$	_____	г
Маса порожнього бюксу	_____	г
Наважка,	_____	А г

3 0,6129 г	_____	0,05 Н розчин
3 А г	_____	х Н розчин

$$x = \frac{0,05 \cdot A}{0,6129}$$

Розраховують нормальність одержаного розчину калію біхромату та встановлюють нормальність робочого розчину натрію тіосульфату.

Лабораторна робота № 19

Встановлення концентрації розчину натрію тіосульфату

Методика роботи. Бюретку наповнюють розчином $Na_2S_2O_3$. В колбу для титрування за допомогою циліндру наливають 15–20 мл розчину KI ($w = 10\%$) і 15–20 мл розчину H_2SO_4 (1:4). Якщо одержаний розчин має жовтий відтінок, то необхідно для знебарвлення обережно ввести декілька крапель розчину $Na_2S_2O_3$.

До одержаної суміші доливають за допомогою піпетки 20 (25) мл стандартного розчину $K_2Cr_2O_7$, і, накривши колбу (щоб попередити втрати від

виділення леткого йоду), залишають суміш на 5 хв. для закінчення реакції в темноті. Потім наливають в колбу 100–150 мл води і титрують розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (спочатку без індикатора). Коли забарвлення розчину з темно-бурого перетвориться в світло-жовте, доливають – 5 мл розчину крохмалю і продовжують титрувати до переходу темно-синього забарвлення в світло-зелене.

Останні краплини розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ доливають повільно, кожен раз гарно перемішуючи розчин. Титрування повторюють ще 1–2 рази до одержання близьких результатів.

Нормальність робочого титрованого розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ розраховують по формулі:

$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$$

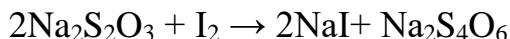
Лабораторна робота № 20

Визначення вмісту міді (Контрольно-експериментальна задача)

Методика роботи. До розчину задачі в мірній колбі місткістю 100 мл додати 2–3 мл 2 Н ацетатної кислоти, долити водою до мітки і ретельно перемішати. Відібрати піпеткою 25 (20) мл одержаного розчину в конічну колбу на 250 мл, долити 10–15 мл KI. При цьому протікає наступна реакція:



Вміст колби добре перемішати. Через 2–3 хвилини протитрувати йод, що виділився, робочим розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.



Після того як буре забарвлення стане світлішим, до розчину долити 2–3 мл розчину крохмалю і продовжувати титрувати до тих пір, доки одна крапля розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ не змінить колір розчину з чорно-синього на жовтувато-білий /солом'яний/ осад купрум (I) йодиду.

Кількість міді в розчині задачі, виражену в грамах, обчислюють за формулою:

$$B_{(e)} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot m_E(\text{Cu}) \cdot 100}{1000 \cdot A}$$

де $N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – нормальність робочого розчину тіосульфату натрію;

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ об'єм розчину тіосульфату, витрачений на титрування;

$m_E(\text{Cu})$ – еквівалентна маса міді (63,546 г/моль);

A – об'єм задачі, відібраний на одне титрування (аліквотна частина).

Лабораторна робота № 21

Визначення «активного» хлору у воді чи хлорному вапні

Методика роботи. До відібраного зразку води (0,2–1,0 л води) додають 5 мл ацетатної кислоти і близько 1 г твердого йодиду калію. Дають розчину постояти біля 5 хвилин, додають 1–3 мл свіжо приготованого розчину крохмалю і титрують тіосульфатом натрію до зникнення темно-синього

забарвлення розчину. Аналогічно титрують «холосту пробу» (зразок дистильованої води). Вміст «активного» хлору вираховують за формулою:

$$C = \frac{(V_1 - V_2) \cdot C_T \cdot 35,45 \cdot 1000}{V}$$

V_1, V_2 – об'єми розчину тіосульфату натрію, витрачені відповідно на титрування досліджуваного зразку та холостого дослідження;

C_T - концентрація тіосульфату натрію;

V - об'єм зразку води, мл

При визначенні хлору у вапні відбирають 2-3 г зразку хлорного вапна, розтирають його з невеликою кількістю води, переносять у мірну колбу місткістю 250 мл, доводять об'єм до мітки і добре перемішують. Тоді негайно (не дозволяючи частинкам суспензії осісти) відбирають аліквотну частину (20-25 мл) і далі визначення проводять, як у випадку аналізу води.

Лабораторна робота № 22

Визначення сорбційної активності за йодом

Сорбційна активність за йодом (йодний індекс, йодне число, адсорбція йоду) – кількість йоду в мг, яка може бути адсорбована 1 г порошкоподібного активного вугілля з розбавленого водного розчину.

Методика роботи. Перед початком визначення сорбент висушували у сушильній шафі за температури 100–110 °С протягом 1 год. На технохімічних вагах у конічній колбі об'ємом 200 см³ зважували 1,0 г сорбенту, доливали 100 см³ 0,1 М розчину йоду, закривали і збовтували на апараті для струшування 30 хвилин. Потім піпеткою відбирали 10 см³ освітленого розчину і титрували розчином натрію тіосульфату в присутності індикатора крохмалю, який додавали наприкінці титрування. Аналогічним чином стандартизували вихідний розчину йоду. Адсорбцію йоду X (мг/г) обчислювали за формулою:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,0127 \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot m}$$

де V_1 – об'єм 0,05 М розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, який витрачено на титрування 10 см³ розчину йоду в KI , см³;

V_2 – об'єм 0,05 М розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, який витрачено на титрування 10 см³ розчину йоду в KI після сорбції, см³;

0,0127 – маса йоду, що відповідає 1 см³ 0,05 М розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, г;

100 – об'єм розчину йоду в KI , взятий на визначення сорбційної ємності, см³;

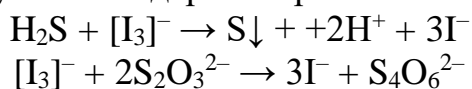
m – маса наважки сорбенту, г.

Лабораторна робота № 23

Визначення концентрації сульфід- та гідросульфід-іонів

Дану методику можна використати при визначенні ефективності вилучення іонів купрум(II) в результаті адсорбційного очищення гальванічних промивних вод процесу міднення регенованим сумішевим сорбентом (АВ + К). Концентрацію сульфід- та гідросульфід-іонів визначали методом окисно-відновного титрування. При йодометричному титруванні сульфід-іонів

до їх розчину додають точно відомий надлишок стандартного розчину йоду, залишок якого відтитрують стандартним розчином натрій тіосульфату:



Методика визначення. В конічну колбу вносять піпеткою 25 мл титрованого розчину йоду $C_m(1/2 \text{I}_2) = 0,01$ моль/л, розбавляють дистильованою водою, підкисленою хлоридною кислотою, до 50 мл і під рівень йодовмісного розчину добавляють піпеткою 20 мл дослідного розчину для уникнення окиснення його киснем повітря. Надлишок йоду титрують розчином тіосульфату натрію 0,01 моль/л до утворення світло-жовтого кольору, потім добавляють кілька крапель розчину крохмалю, як індикатора до утворення синього кольору, та продовжують титрувати до зникнення синього забарвлення.

Сумарний вміст сульфід- і гідросульфід-іонів в розчині в перерахунку на H_2S (X) мг/л розраховують по формулі:

$$X = (aK_1 - bK_2) \cdot 0,1603 \cdot 1000 / V,$$

де а – об'єм доданого розчину йоду $C_m(1/2 \text{I}_2) = 0,01$ моль/л (мл);

K_1 – поправочний коефіцієнт для приведення концентрації розчину I_2 до точно 0,01 моль/л;

б – об'єм розчину натрію тіосульфату $C_m = 0,01$ моль/л, який пішов на зворотне титрування (мл);

K_2 – поправочний коефіцієнт для приведення концентрації розчину натрію тіосульфату до точно 0,01 моль/л;

V – об'єм проби, що аналізується (мл);

0,1603 – кількість сульфід-іонів, еквівалентне 1мл розчину йоду $C_m(1/2 \text{I}_2) = 0,01$ моль/л, (мг).

Контрольні питання

1. Надати визначення методу йодометрії. Основна реакція методу. Визначити молярну масу еквівалента йоду.
2. Пояснити, чому для приготування розчинів йоду у воді додають калій йодид. Записати хімічну реакцію.
3. Визначення окисників методом йодометрії.
4. В чому полягає сутність аналітичного прийому – методу заміщення?
5. Записати хімічні реакції на прикладі аналізу KMnO_4 .
6. Пояснити, яким способом можна провести очищення кристалічного йоду.
7. Вказати особливості приготування та стандартизації розчину натрій тіосульфату.

Задачі для самостійного розв'язування

1. Обчислити масу наважки кристалогідрату натрій тіосульфату, що необхідна для приготування 500 см³ розчину з молярною концентрацією еквіваленту 0,05 моль/дм³.
2. Обчислити масу наважки йоду (х.ч.), яка потрібна для приготування 250 см³ розчину з молярною концентрацією еквіваленту 0,1 моль/дм³.

3. Наважка йоду (х.ч.) масою 0,6300 г розчинена у мірній колбі об'ємом 500 см³. Обчислити титр розчину.
4. В аналітичну лабораторію на дослідження поступив технічний йод, що має 25% домішок, що не окислюються. Розрахуйте наважку цього йоду, яку необхідно зважити для аналізу, якщо 0,1000 Н розчин натрію тіосульфату був налитий в бюретку на 25,00 мл.
5. Наважку калію дихромату масою 0,1200 г розчинили у воді, добавили сульфатної кислоти і калію йодиду. Йод, що виділився, відтитрували робочим розчином натрію тіосульфату, якого витратилося 24,00 мл. Розрахуйте нормальну концентрацію і титр робочого розчину натрію тіосульфату.
6. В аналітичній лабораторії досліджують препарат: 3%-ий розчин гідроген пероксиду. Для дослідження взяли певний об'єм препарату, підкислили, добавили надлишок калію йодиду і декілька крапель розчину амонію молібдату (для чого?). Виділився йод, на титрування якого витратили 22,40 мл 0,1012 Н розчину натрію тіосульфату. Скільки г гідроген пероксиду містилося в досліджуваному об'ємі препарату?
7. Скільки необхідно добавити води до 1500 мл 0,1000 Н розчину калію дихромату, щоб одержати розчин з $T_{K_2Cr_2O_7/Fe} = 0,005012 \text{ г/мл}$?
8. До 20,00 мл 0,1132 Н розчину калію перманганату прилили розчин сульфатної кислоти і калію йодиду. Йод, що виділився, відтитрували робочим розчином натрію тіосульфату, якого витратилося 22,05 мл. Розрахуйте титр робочого розчину натрію тіосульфату і його нормальну концентрацію. Напишіть рівняння відповідних реакцій.
9. Скільки мл хлорної води, що містить 2% активного хлору, було взято, якщо після доливання до неї розчину сульфатної кислоти і калію йодиду виділений йод відтитрували 24,85 мл розчину натрію тіосульфату з $T_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} = 0,02504 \text{ г/мл}$?
10. Для аналізу зважили 3,6000 г хлорного вапна, перенесли в мірну колбу на 200,00 мл і перемішали. 20,00 мл одержаної суспензії обробили розчином калію йодиду в кислому середовищі. На титрування виділеного йоду витратили 18,05 мл 0,0980 Н розчину натрію тіосульфату. Визначте масову частку (%) активного хлору в хлорному вапні.
11. Наважку натрію сульфїту масою 0,7340 г розчинили в довільному об'ємі води і добавили 50,00 мл 0,1000 Н розчину йоду. Надлишок йоду відтитрували розчином натрію тіосульфату. На титрування пішло 21,20 мл розчину, 1 мл якого еквівалентний кількості йоду, що виділяється з 0,01574 г калію йодиду. Визначте масову частку (%) натрію сульфїту.
12. Скільки мл розчину гідроген пероксиду, одержаного розведенням в 10 разів 3%-ого розчину, необхідно взяти, щоб на титрування його після добавлення сульфатної кислоти і калію йодиду було витрачено 25,00 мл 0,1500 Н розчину натрію тіосульфату?
13. Визначте масову частку (%) натрію сульфїду в препараті за результатами аналізу: наважку препарату масою 4,2000 г розчинили в мірній колбі на

500,00 мл, до 25,00 мл одержаного розчину долили 50,00 мл 0,2 Н розчину йоду і надлишок йоду відтитрували 46,06 мл розчину натрію тіосульфату ($K=1,2340$ для 0,1 Н).

14. Наважка мідного купоросу масою 2,9984 г розчинена в мірній колбі об'ємом 250 см³. На титрування 10,00 см³ цього розчину (після відповідної обробки) витрачено 9,15 см³ титранту з молярною концентрацією еквіваленту натрій тіосульфату 0,04900 моль/дм³. Обчислити масову частку $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ у зразку.
15. Наважка аскорбінової кислоти 0,1445 г розчинена у воді і відтитрована стандартним розчином йоду ($c(\frac{1}{2}\text{I}_2) = 0,1$ моль/дм³, $K = 0,9735$). На титрування було витрачено 16,70 см³ розчину йоду. Визначити масову частку кислоти в наважці. Вказати індикатор.
16. Обчислити масу йоду в розчині, якщо на його титрування витрачено 10,12 см³ титранту натрій тіосульфату, титр якого становить 0,02318 г/см³.
17. Обчислити титр натрій тіосульфату за йодом, якщо титр натрій тіосульфату становить 0,01204 г/см³.
18. Обчислити титр йоду за натрій тіосульфатом, якщо молярна концентрація еквіваленту йоду 0,1 моль/дм³ ($K=0,9630$).
19. Обчислити масу йоду, якщо на його титрування витрачено 19,08 см³ титранту натрій тіосульфату, титр натрій тіосульфату за йодом 0,01230 г/см³.
20. Наважка калій дихромату (х.ч.) масою 1,1780 г розчинена в мірній колбі об'ємом 250 см³. На титрування 25,00 см³ цього розчину (після відповідної обробки) витрачено 23,38 см³ розчину натрій тіосульфату. Обчислити молярну концентрацію еквіваленту та коефіцієнт поправки розчину натрій тіосульфату.
21. Наважка калій дихромату (х.ч.) масою 0,2486 г розчинена в мірній колбі об'ємом 500 см³. На титрування 25,00 см³ цього розчину (після відповідної обробки) витрачено 25,05 см³ розчину натрій тіосульфату. Обчислити титр, молярну концентрацію еквіваленту натрій тіосульфату та коефіцієнт поправки.
22. Наважка калій дихромату (х.ч.) масою 0,1180 г оброблена у кислому середовищі калій йодидом та відтитрована розчином натрій тіосульфату, якого витрачено 23,80 см³. Обчислити титр розчину натрій тіосульфату.
23. Наважка натрій тіосульфату масою 1,4460 г розчинена у мірній колбі об'ємом 500 см³. На титрування 20,00 см³ одержаного розчину витрачено 22,15 см³ титранту йоду з молярною концентрацією еквіваленту 0,01 моль/дм³ ($K = 1,0250$). Обчислити масову частку $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ у зразку.
24. Наважка мідного купоросу масою 2,9984 г розчинена в мірній колбі об'ємом 250 см³. На титрування 10,00 см³ цього розчину (після відповідної обробки) витрачено 9,15 см³ титранту з молярною концентрацією еквіваленту натрій тіосульфату 0,04900 моль/дм³. Обчислити масову частку $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ у зразку.
25. Наважка мідного купоросу масою 10,6007 г розчинена в мірній колбі об'ємом 500 см³. На титрування 25,00 см³ цього розчину (після відповідної обробки) витрачено 23,17 см³ титранту з молярною концентрацією еквіваленту натрій тіосульфату 0,09150 моль/дм³. Обчислити масову частку $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ у зразку.

Тестові завдання

1. Вкажіть стандартні розчини, які використовують в перманганометрії для визначення окисників методом титрування за залишком:
 1. калій перманганат, ферум (II) сульфат
 2. калій дихромат, натрій тіосульфат
 3. калій бромат, натрій тіосульфат
 4. калій йодат, натрій тіосульфат
 5. церій (IV) сульфат, ферум (II) сульфат
2. Укажіть стандартний розчин (титрант) для йодометричного визначення окисників:
 1. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 2. KMnO_4
 3. I_2
 4. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
 5. KBrO_3
3. Для визначення вмісту купрум (II) сульфату застосували метод йодометричного титрування. Титрантом метода є:
 1. розчин натрій тіосульфату
 2. розчин калій гідроксиду
 3. розчин йоду в розчині калій йодиду
 4. розчин калій перйодату
 5. розчин калій перманганату
4. Для стандартизації розчину натрій тіосульфату використовують розчин калій дихромату. При цьому проводять:
 1. титрування замісника
 2. пряме титрування в лужному середовищі
 3. пряме титрування в сильноокислому середовищі
 4. зворотне титрування в кислому середовищі
 5. зворотне титрування в лужному середовищі
5. Укажіть титрант при йодометричному визначенні відновників:
 1. розчин йоду в KI
 2. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 3. розчин йоду спиртовий
 4. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
 5. $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
6. Укажіть стандартний розчин йодометричного визначення відновників (пряме титрування):
 1. розчин I_2
 2. розчин KMnO_4
 3. розчин $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 4. розчин $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
 5. розчин KI

7. При визначенні окисників методом йодометрії кінцеву точку титрування з індикатором крохмалем визначають за:
 1. зникненням синього забарвлення розчину
 2. зникненням червоного забарвлення розчину
 3. появою синього забарвлення розчину
 4. появою малинового забарвлення розчину
 5. появою червоного забарвлення розчину
8. Оберіть метод кількісного визначення гідроген пероксиду у присутності консервантів:
 1. йодометрія
 2. перманганатометрія
 3. дихроматометрія
 4. цериметрія
 5. броматометрія
9. Які реакції використовують в методах перманганатометрії, дихроматометрії, йодометрії?
 1. окисно-відновні
 2. нейтралізації
 3. осадження
 4. комплексоутворення
 5. гідролізу
10. В якому методі окисно-відновного титрування для фіксування кінцевої точки титрування використовують зовнішні індикатори:
 1. нітритометрія
 2. цериметрія
 3. перманганатометрія
 4. йодометрія
 5. броматометрія
11. В якому з титриметричних методів аналізу використовують зовнішні і внутрішні індикатори?
 1. нітритометрія
 2. комплексонометрія
 3. аргентометрія
 4. перманганатометрія
 5. алкаліметрія
12. Укажіть умови (середовище, t) перебігу реакції при стандартизації розчину калій перманганату за розчином натрій оксалату:
 1. кислотне, нагрівання
 2. нейтральне, нагрівання
 3. лужне, нагрівання
 4. кислотне, охолодження
 5. нейтральне, охолодження
13. Перманганатометричне титрування гідроген пероксиду проводять у середовищі:
 1. сульфатної кислоти

2. лужному
 3. нітратної кислоти
 4. хлоридної кислоти
 5. спиртовому
14. Кількісне визначення гідроген пероксиду проводять титриметричним методом:
1. перманганатометрії
 2. меркурометрії
 3. меркуриметрії
 4. аргентометрії
 5. алкаліметрії
15. Які речовини можуть бути вторинними стандартами методу окисно-відновного титрування?
1. KMnO_4
 2. NaOH
 3. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$
 4. NaCl
 5. HCl
16. В чому полягає перевага методу перманганатометрії перед іншими методами редоксиметрії:
1. має найбільшу точність визначення;
 2. реакції проходять в кислому середовищі;
 3. метод не вимагає використання індикаторів;
 4. свій варіант відповіді
 5. реакції проходять в нейтральному середовищі
17. Яка речовина є індикатором методу перманганатометрії:
1. KMnO_4
 2. NaOH
 3. дифеніламін
 4. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$
 5. лакмус
18. Специфічним індикатором методу йодометрії є:
1. KMnO_4
 2. NaOH
 3. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
 4. Крохмаль
 5. фенолфталеїн
19. У якому середовищі найчастіше здійснюють перманганатометричне титрування феруму (II)?
1. в спиртовому
 2. в сульфатнокислому
 3. в нітратнокислому
 4. в лужному
 5. в нейтральному

20. Від яких факторів не залежить величина реального окисно-відновного потенціалу?

1. від тиску
2. співвідношення концентрацій окисленої та відновленої форм
3. природи речовини
4. кислотності середовища
5. температури

Тема «Методи осаджувального титрування»

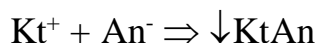
Теоретичні основи методів осадження, їх класифікація. Метод аргентометрії. Способи фіксування точки еквівалентності. Метод Мора, Фаянса, Фольгарда.

Робочі і вихідні речовини методу. Криві титрування. Галузі застосування методів осадження. Розрахунки в методах осадження.

Теоретичні основи методу

Метод осаджувального титрування об'єднує ті визначення, при яких в результаті реакції проходить кількісне осадження визначуваної речовини.

Основну реакцію методу осадження в загальному виді можна виразити рівнянням:



Реакції осадження є надзвичайно поширеними в аналітичній хімії. Однак, широкому використанню їх в титриметрії заважають наступні проблеми:

а) в момент еквівалентності між визначуваною речовиною і добавленим титрованим розчином реактиву часто не буває досить повного осадження визначуваного йону.

б) в результаті реакцій осадження часто утворюються аморфні осадки. Останні адсорбують на своїй поверхні визначувані та сторонні йони, що заважає точному встановленню точки кінця титрування.

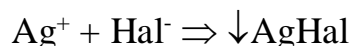
в) випадальний осад заважає спостереженню зміни забарвлення індикатора.

г) в зв'язку з різноманітністю складу осадів не існує індикаторів, загальних для методу осадження. Частіше всього в кожному окремому методі користуються спеціальним індикатором.

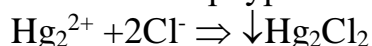
Основною вимогою, що ставиться до реакції, яка застосовується в методах осадження, є мінімальна розчинність утвореного осаду.

Класифікація методів осаджувального титрування

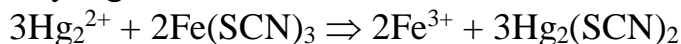
1. Аргентометрія - метод титриметрії, оснований на застосуванні стандартного розчину $AgNO_3$. Використовується, зазвичай, для визначення галогенід-іонів:



2. Меркурометрія - метод титриметрії, оснований на утворенні малорозчинних сполук одновалентного меркурію:



В якості індикатора в меркурометрії використовують розчин тіоціанату феруму (характерного “криваво-червоного” забарвлення), який знебарвлюється в присутності надлишку Hg_2^{2+} -іонів:



або дифенілкарбазон, який утворює з Hg_2^{2+} -іонами комплексну сполуку синього кольору (власне забарвлення індикатору червоне).

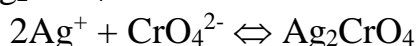
3. Сульфатометрія - метод осаджувального титрування, оснований на застосуванні стандартного розчину Na_2SO_4 . Точку кінця титрування встановлюють за допомогою металохромних індикаторів (нітхромазо та ін.). В зв'язку з обмеженою розчинністю титрування проводять у водно-органічних середовищах.

Аргентометрія

Метод Гей-Люсака дозволяє встановити точку кінця титрування реакції, яка проходить між Ag^+ та NaI^- без індикатора. Для цього до аналіту, що містить Cl^- іони, доливають із бюретки малими порціями стандартний розчин AgNO_3 . При цьому утворюються колоїдні частки й розчин стає мутним. Кожну наступну порцію розчину AgNO_3 вводять лише після того, як розчин над осадом злегка проясніє. Доливання з бюретки стандартного розчину закінчують в той момент, коли наступна крапля долитого розчину AgNO_3 не викличе утворення нових кількостей осаду AgCl . В точці еквівалентності розчин над осадом стає прозорим внаслідок коагуляції AgCl .

Точніші результати можна отримати при визначення точки еквівалентності за методом “рівного помутніння”. В момент, близький до точки еквівалентності, відбирають невеликі кількості проби в 2 пробірки і проводять в них реакції з AgNO_3 і NaCl . Точка еквівалентності досягається в момент “рівного помутніння” в обох пробірках.

Метод Мора оснований на реакції, яка проходить між Ag^+ і Cl^- іонами в присутності розчину хромату калію (як індикатору). Визначення проводять наступним чином. До аналіту доливають краплями з бюретки стандартний розчин AgNO_3 . При цьому утворюється осад AgCl . Утворення AgCl продовжується до тих пір, поки до досліджуемого розчину не буде добавлена достатня кількість розчину AgNO_3 (еквівалентна вмісту Cl^- іонів в аналізованому розчині). Лишня крапля титрованого розчину AgNO_3 , добавлена після досягнення точки еквівалентності, викличе випадання червоного осаду Ag_2CrO_4 :

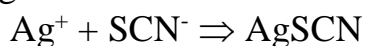


Визначення I^- , CNS^- методом Мора не дає задовільних результатів внаслідок адсорбції їх осадом, що утворився.

Метод Мора можна застосувати лише в нейтральному або слаболужному середовищі (рН 7-10), так як в кислому середовищі проходить розчинення Ag_2CrO_4 , а в сильно-лужному - утворюється бурий осад Ag_2O .

Метод Фольгарда оснований на реакції, яка протікає між Ag^+ і SCN^- іонами в присутності індикатору - йонів Fe^{3+} . Визначення ведеться наступним чином. До аналіту, що містить Ag^+ -іони, доливають краплинами з бюретки

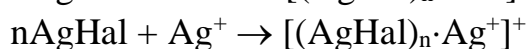
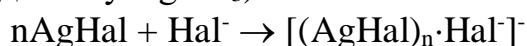
стандартний розчин NH_4SCN . При цьому утворюється важкорозчинний осад AgSCN :



Утворення AgSCN продовжується до тих пір, поки до досліджуваного розчину не буде добавлено еквівалентну кількість розчину NH_4SCN . Лишня крапля розчину NH_4SCN , добавлена після досягнення точки еквівалентності, викличе появу криваво-червоного забарвлення внаслідок взаємодії SCN^- іонів з йонами індикатору: $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \Rightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_3$

Визначення можна проводити в кислому середовищі.

Метод Фаянса базується на великій адсорбційній здатності аморфних осадів. При цьому, вони адсорбують на своїй поверхні переважно ті йони, з яких самі утворені. Це веде до того, що заряд частинок осаду змінюється в процесі титрування. При титруванні, наприклад, йонів I^- (або Cl^-) розчином AgNO_3 частинки осаду AgI до точки еквівалентності мають від'ємний заряд, в точці еквівалентності - нульовий, а після точки еквівалентності (в присутності надлишку AgNO_3) – позитивний:

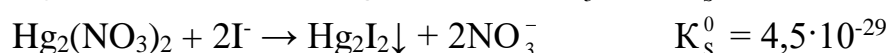
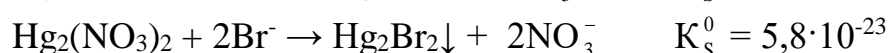
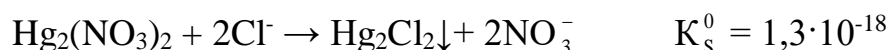


Таким чином, в той момент, коли титрування переходить через точку еквівалентності, проходить зміна заряду поверхні осаду. Якщо під час титрування будемо мати в розчині барвник, у якого забарвленням є аніон, то до кінця титрування, поки поверхня осаду заряджена негативно, забарвлені аніони барвника, очевидно, будуть відштовхуватися від однойменно зарядженої поверхні осаду й осад буде залишатися незабарвленим. Коли титрування закінчиться й пройде зміна заряду поверхні осаду, забарвлені аніони барвника почнуть притягуватися до протилежно зарядженої поверхні осаду і він забарвиться.

Відомо багато барвників, які можуть бути використані в якості адсорбційних індикаторів. Найчастіше використовують флуоресцеїн та еозин.

Меркурометрія

Меркурометрія – метод осаджувального титрування, який оснований на утворенні важкорозчинних солей галогенід-іонів з солями димеркурій(I)-катиона:

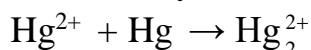


Титрант методу – розчин димеркурій(I) динітрату $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ у розведений нітратній кислоті.

Область використання методу: визначення хлоридів, бромідів, йодидів.

Вихідна речовина $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – нестійка і містить домішки Hg^{2+} -іонів. Тому наважку солі $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ зважують на технічних терезах і розчиняють у розведений нітратній кислоті. Для відновлення домішок Hg^{2+} -

іонів до Hg_2^{2+} -іонів до одержаного розчину солі додають 3-4 краплі металічної ртуті та залишають не менше, ніж на добу. За цей час відбувається реакція:



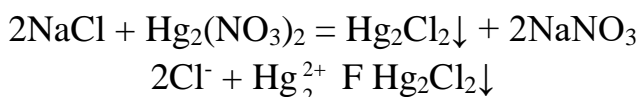
Розчин димеркурій(I) динітрату необхідно зберігати у посуді з темного скла.

Стандартизують розчин димеркурій(I) динітрату за первинними стандартами натрій хлоридом або натрій бромідом.

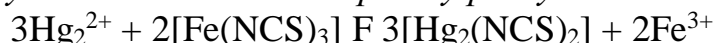
Індикація кінцевої точки титрування:

- *індикатор-реагент* – ферум(III) тіоціанат $[\text{Fe}(\text{NCS})_3]$. Дія індикатора заснована на тому, що після осадження галогенід-іонів в розчині з'являється надлишок Hg_2^{2+} -іонів, які реагують з NCS^- -іонами, внаслідок чого зникає червоне забарвлення розчину.

Процес титрування:

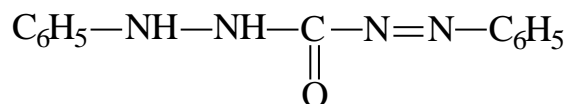


В кінці титрування надлишок титранту реагує з індикатором:



Недоліком використання цього індикатора є необхідність проведення контрольного досліду, при якому встановлюють об'єм титранту, який витратили на титрування галогенід-іонів.

- *індикатор-реагент* – дифенілкарбазон.



Дія індикатора заснована на тому, що після повного осадження галогенід-іонів надлишкова крапля титранту утворює з дифенілкарбазоном осад синього кольору (сильно-кисле середовище).

Перевагою використання дифенілкарбазону є:

- можливість титрування в сильно-кислому середовищі,
- титрування в забарвлених або мутних розчинах,
- можливість зворотного титрування.

Дифенілкарбазон (1 %-вий розчин у 95 %-вому етанолі) можна розглядати як адсорбційний індикатор, який в точці еквівалентності забарвлює осад Hg_2Cl_2 (Hg_2Br_2 , Hg_2I_2) у бузковий колір.

Метод дає можливість визначати:

- галогенід-іони у сильнокислому середовищі;
- більш низькі концентрації галогенідів (до 10^{-3} моль/дм³): солі Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 , Hg_2I_2 менш розчинні, ніж відповідні солі Аргентуму(I);
- галогенід-іони методом прямого титрування (на відміну від тіоціанатометрії).

Лабораторна робота № 24

Виготовлення розчину аргентум нітрату і встановлення його титру способом Мора.

Методика роботи. Титрують сіль, наприклад NaCl розчином AgNO₃ в присутності індикатора K₂CrO₄. Титрування закінчують в момент переходу забарвлення з жовтого в червоно-буре. Робочий розчин AgNO₃ готують виходячи з розрахованої наважки хімічно чистого AgNO₃ в певному об'ємі води. Проте титр розчину AgNO₃ змінюється при зберіганні, тому час від часу необхідно перевіряти його титр титрованим розчином хімічно чистого NaCl. Еквівалентна маса AgNO₃ дорівнює 169,9. Відповідно, для приготування 250 мл 0,1Н розчину теоретична наважка складе:

$$\frac{169.9 \cdot 250 \cdot 0.1}{1000} = 4.2475 (г)$$

В попередньо зваженому бюксі беруть наважку на технічних вагах.

Кількісно переносять її через лійку в колбу, перемішують і встановлюють титр.

Розглянемо хід визначення титру. Для цього необхідно розрахувати наважку натрій хлориду, щоб при розчиненні в мірній колбі на 250 мл отримати розчин приблизно 0,1 Н (теоретична наважка):

$$\frac{58.44 \cdot 250 \cdot 0.1}{1000} = 1.4612 (г) \text{ NaCl}$$

Після цього взяти фактичну наважку натрій хлориду, приблизно до теоретичного, кількісно перенести її в мірну колбу через лійку, ретельно перемішати і на основі її розрахувати нормальність отриманого розчину. Приступають до визначення титру розчину AgNO₃. Для цього необхідно взяти піпеткою 25 мл розчину NaCl і додати до нього приблизно 1мл 5% розчину K₂CrO₄ і від титрувати розчином AgNO₃. При титруванні необхідно енергійно перемішувати вміст колби і закінчувати його, коли жовтий колір осаду набуде від однієї краплі AgNO₃ червонуватий відтінок. Титрування провести не менше трьох разів і взяти середнє значення.

Лабораторна робота № 25

Приготування стандартного розчину NH₄CNS (KCNS) та їх стандартизація

Методика роботи. Для приготування 250 мл 0,05 моль-екв/л розчину вищевказаних солей необхідно взяти відповідну наважку:

$$m_{\text{NH}_4\text{CNS}} = C \cdot V \cdot f \cdot M = 0,05 \cdot 250 \cdot 0,0761 = 0,9513 \text{ г}$$

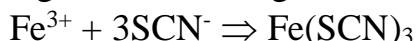
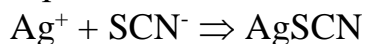
$$m_{\text{KCNS}} = 0,05 \cdot 250 \cdot 0,0972 = 1,2145 \text{ г}$$

Як KCNS, так і NH₄CNS внаслідок їх гігроскопічності не придатні як вихідні речовини. Тому готують робочий розчин тіоціанату приблизної концентрації, а тоді встановлюють титр його за іншою вихідною речовиною.

Зважують розраховану кількість тіоціанату на технічних вагах у стакані. Потім обережно переносять наважку через лійку в склянку місткістю 250 мл. Туди ж наливають відміряну циліндром необхідну кількість дистильованої води. Вміст склянки добре перемішують і потім приступають до встановлення титру одержаного розчину за стандартним розчином AgNO₃.

Бюретку заповнюють розчином тіоціанату. В конічну колбу для титрування відбирають точний об'єм (аліквота - 10-25 мл) стандартного

розчину AgNO_3 . Титрування тіоціанатом ведуть при енергійному помішуванні в присутності індикатору (солі тривалентного феруму). При цьому протікають такі реакції:



В точці кінця титрування розчин набуває коричнево-червоного відтінку, що не зникає при перемішуванні.

Розрахунок концентрації проводять за формулою:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

$$\text{звідси: } C_1 = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1}$$

де: C_1 – концентрація розчину тіоціанату;

C_2 - концентрація розчину AgNO_3 ;

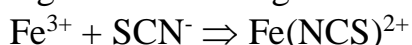
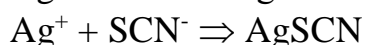
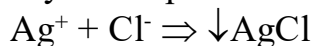
V_1 - об'єм розчину тіоціанату, який пішов на титрування, мл;

V_2 - об'єм розчину AgNO_3 , мл.

Лабораторна робота № 26

Визначення іонів хлору за методом Фольгарда

Методика роботи. Визначення хлорид-іонів за методом Фольгарда проводять методом зворотного титрування. Хлорид-іони спочатку осаджують відповідним об'ємом стандартного розчину AgNO_3 , взятого в надлишку, а тоді відтитровують залишок AgNO_3 стандартним розчином NH_4CNS в присутності залізо-амонійних квасців. За різницею результатів титрувань визначають об'єм розчину AgNO_3 , який пішов на осадження хлорид-іонів. Таким чином, в системі поступово протікають три реакції:



Масову частку NaCl або Cl^- в пробі вираховують за формулою:

$$\% \text{Cl}^- = \frac{(C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2) \cdot f \cdot M}{10q} \cdot \frac{V_k}{V_{\text{п}}} \quad \text{де:}$$

C_1, V_1 - концентрація та об'єм розчину AgNO_3 ;

C_2, V_2 – концентрація та об'єм розчину NH_4CNS ;

V_k - загальний об'єм аналізуемого розчину, мл;

$V_{\text{п}}$ - об'єм аналізуемого розчину, взятого для титрування, мл

M - молекулярна маса хлору;

q - наважка проби, взятої для аналізу, г.

Контрольні питання

1. Обґрунтувати сутність титриметричних методів осадження.
2. Указати реакції, які лежать в основі методів осадження.

3. Охарактеризувати вимоги до хімічних реакцій, які покладені в основу методів осадження.
4. Указати іони, які можна аналізувати методом Мора, обґрунтувати відповідь.
5. Указати умови титрування при роботі методом Мора.
6. Пояснити, на чому засновано використання калій хромату, як індикатору, при визначенні хлорид-іонів методом Мора.
7. Перелічити відомі адсорбційні індикатори.
8. Пояснити, в чому полягає дія адсорбційних індикаторів.
9. Указати, які речовини і в якому середовищі аналізують методом Фаянса – Ходакова.
10. Указати речовини, які аналізують методом Фольгарда.
11. Пояснити сутність зворотного титрування при визначенні йодид-іонів методом Фольгарда.
12. Пояснити, на чому засновано використання залізо-амонійних галунів як індикатору при визначенні йодид-іонів методом Фольгарда.
13. Надати визначення методу меркурометрії.
14. Вказати титрант методу, особливості його приготування.
15. Надати приклади первинних стандартів, за якими визначають концентрацію розчину меркурій(І) нітрату.
16. Вказати індикатори методу меркурометрії, пояснити механізм дії.
17. Навести приклади об'єктів аналізу методом меркурометрії.
18. Охарактеризувати переваги та недоліки меркурометрії у порівнянні з іншими методами осадження.

Задачі для самостійного розв'язування

1. Обчислити масу наважки аргентум(І) нітрату, яка необхідна для приготування 500 см³ розчину з молярною концентрацією еквіваленту аргентум(І) нітрату 0,05 моль/дм³.
2. Обчислити масу наважки амоній тіоціанату, яка необхідна для приготування 250 см³ розчину з молярною концентрацією еквіваленту амоній тіоціанату 0,05 моль/дм³.
3. Обчислити масу наважки натрій хлориду (х.ч.), необхідну для стандартизації розчину аргентум(І) нітрату, молярна концентрація еквіваленту якого 0,1 моль/дм³, методом окремих наважок, якщо використовують бюретку об'ємом 50 см³.
4. Наважку 5 г технічної кухонної солі розчинили в воді, розчин довели в мірній колбі до 1000 см³. На титрування 20 см³ одержаного розчину витратили 27,88 см³ 0,05 Н розчину AgNO₃. Скільки NaCl (в %) міститься в зразку технічної солі? Який метод аналізу був застосований?
5. Скільки г KCl міститься в 250,00 см³ розчину, якщо на титрування 25,00 см³ його витрачено 34,00 см³ 0,1050 Н розчину AgNO₃? Який метод аналізу був застосований?
6. Скільки г хлору містить досліджуваний розчин NH₄Cl, якщо на титрування його витрачено 30,00 см³ розчину AgNO₃, титр якого по хлору дорівнює 0,003512 г/см³? Який метод аналізу був застосований?

7. Наважку 1,6000 г броміду розчинили у воді, додали 52,00 мл 0,2021 Н розчину AgNO_3 і надлишок останнього відтитрували 0,1000Н розчином NH_4SCN , якого було витрачено 4,00 мл. Розрахуйте масову частку брому в досліджуваному броміді. Який метод аналізу був застосований?
8. Для дослідження препарату, що містить натрію хлорид, взяли наважку 10,0000 г і розчинили у воді. Об'єм одержаного розчину довели до 200,00 мл. До 20,00 мл цього розчину додали 40,00 мл 0,1015 Н розчину AgNO_3 . На титрування надлишку розчину AgNO_3 було витрачено 5,00 мл 0,1012 Н розчину NH_4SCN . Розрахуйте масову частку хлору в досліджуваному препараті. Який метод аналізу був застосований?
9. Для визначення Cl^- у воді взяли 100,00 мл води і відтитрували 0,1012 Н розчином AgNO_3 , якого пішло на титрування 18,20 мл. Скільки г Cl^- було у воді? Який метод аналізу був застосований?
10. Наважку препарату масою 5,0000 г розчинили у воді. Одержаний розчин довели в мірній колбі до 1000 cm^3 . На титрування 20,00 cm^3 цього розчину витратили 27,88 cm^3 0,0512 Н розчину AgNO_3 . Розрахуйте масову частку натрію хлориду в досліджуваному препараті. Який метод аналізу був застосований?
11. Скільки г BaCl_2 міститься в 250 мл розчину, якщо після добавляння до 25,00 мл його 40,00 мл 0,1020 Н розчину AgNO_3 на зворотнє титрування надлишку AgNO_3 витрачено 15,00 мл 0,0980 Н розчину NH_4SCN ? Який метод аналізу був застосований?
12. Розрахуйте масу натрію хлориду в розчині, якщо на титрування 20,88 cm^3 цього розчину витрачено 20,76 cm^3 0,0983 Н розчину $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Обгрунтуйте вибір індикатора. Який метод аналізу був застосований?
13. Визначте нормальну концентрацію розчину амонію роданіду та його титр за сріблом, якщо на титрування 25,00 мл його витрачається 20,00 мл 0,1014 Н розчину AgNO_3 . Який метод аналізу був застосований?
14. Яка масова частка Ag^+ в лікарському препараті, якщо після розчинення наважки його масою 0,3000 г, на титрування одержаного розчину витратили 23,80 мл 0,1000Н розчину амонію роданіду? Який метод аналізу був застосований?
15. Для визначення срібла в протарголі взяли 10,00 мл препарату і після переведення срібла в іонногенний стан відтитрували стандартним розчином амонію тіоціонату в присутності індикатора (якого?). На титрування витратили 5,40 мл розчину амонію тіоціонату ($K=0,0988$ до 0,1000 Н). Розрахуйте масу срібла в зразку, що досліджувався. Який метод аналізу був застосований?
16. Наважку препарату масою 0,5950 г розчинили у воді і одержали 250 мл розчину. До 25,00 мл цього розчину додали 35,00 мл 0,0202 Н розчину AgNO_3 і надлишок останнього відтитрували 0,0240 Н розчином NH_4SCN , якого було витрачено 8,40 мл. Розрахуйте масову частку брому в досліджуваному препараті. Який метод аналізу був застосований?
17. Скільки г броміду калію міститься в 250 мл лікарського препарату, якщо після добавляння до 25,00 мл його 30,00 мл розчину AgNO_3 ($K = 0,0978$ до

- 0,1000 Н) на зворотнє титрування надлишку AgNO_3 витрачено 15,00 мл 0,0980 Н розчину NH_4SCN ? Який метод аналізу був застосований?
18. Розрахувати масу наважки димеркурій(I) динітрату для приготування 0,5 дм^3 розчину, де молярна концентрація еквіваленту становить 0,1 моль/ дм^3 . $M(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 561$ г/моль.
 19. На титрування наважки калій хлориду масою 0,1480 г використали 15,20 см^3 розчину димеркурій(I) динітрату присутності дифенілкарбазону. Розрахувати молярну концентрацію еквівалента розчину титранту. Записати хімізм процесу.
 20. На титрування 20,00 см^3 розчину натрій броміду використали 10,00 см^3 розчину димеркурій (I) динітрату. $T_{\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2/\text{NaBr}} = 0,01029$ г/ см^3 . Розрахувати масу натрій броміду в 100 см^3 розчину. Записати хімічну реакцію.
 21. Наважку препарату калій броміду масою 0,2356 г розчинили у воді та відтитрували розчином AgNO_3 . Об'єм AgNO_3 , що витратили на титрування, дорівнює 19,70 см^3 . $T_{\text{AgNO}_3/\text{KBr}} = 0,01190$ г/ см^3 . Обчислити масову частку основної речовини в препараті.
 22. Наважку суміші хлориду і нітрату натрію масою 0,8180 г розчинили у мірній колбі об'ємом 200 см^3 . На титрування 20,00 см^3 одержаного розчину витратили 18,35 см^3 розчину аргентум(I) нітрату, титр якого 0,007854 г/ см^3 . Обчислити масову частку натрій хлориду у зразку.
 23. Наважку кристалогідрату барій хлориду масою 6,7000 г розчинили в мірній колбі об'ємом 1000 см^3 . На титрування 25,00 см^3 одержаного розчину витратили 28,95 см^3 розчину аргентум(I) нітрату, титр якого 0,007985 г/ см^3 . Обчислити масову частку $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у зразку.
 24. Наважку калію йодиду масою 2,1808 г розчинили у мірній колбі об'ємом 250 см^3 . 10,00 см^3 одержаного розчину обробили 25,00 см^3 розчину аргентум(I) нітрату, молярна концентрація еквіваленту якого 0,05010 моль/ дм^3 . На титрування залишку аргентум(I) нітрату витратили 15,95 см^3 розчину амоній тіоціанату, молярна концентрація еквіваленту якого 0,04984 моль/ дм^3 . Обчислити масову частку калій йодиду у зразку.
 25. Наважку калій йодиду масою 0,9014 г розчинили у мірній колбі об'ємом 100 см^3 . 10,00 см^3 одержаного розчину обробили 25,00 см^3 розчину аргентум(I) нітрату, молярна концентрація еквіваленту якого 0,05090 моль/ дм^3 . На титрування залишку титранту витратили 14,87 см^3 розчину амоній тіоціанату, молярна концентрація еквіваленту якого 0,05120 моль/ дм^3 . Обчислити масову частку калій йодиду у зразку.

Тестові завдання

1. Хіміку-аналітику необхідно визначити кількісний вміст хлоридної кислоти в суміші, яка містить нітратну кислоту. Який титриметричний метод аналізу він може використати:
 1. Аргентометрію.
 2. Йодометрію.

3. Комплексонометрію.
 4. Кислотно-основне титрування.
 5. Перманганотометрію.
2. Досліджуваний препарат містить калію нітрат і калію хлорид. Запропонуйте метод кількісного визначення калію хлориду:
1. Нітритометрія.
 2. Перманганатометрія
 3. Аргентометрія
 4. Йодометрія
 5. Йодхлориметрі
3. Для визначення масової частки натрію хлориду в фізіологічному розчині хімік-аналітик застосував метод Мора, титрантом якого є:
1. Амонію тіоціонат
 2. Аргентуму нітрат
 3. Натрію тетраборат
 4. Меркурію (I) нітрат
 5. Меркурію (II) нітрат
4. Для визначення масової частки хлорид-іонів в зразку кухонної солі приготували розчин і відтитрували його розчином аргентуму нітрату в присутності індикатора калію хромату. Який метод аналізу був застосований:
1. Метод Фольгарда
 2. Метод Фаянса-Ходакова
 3. Меркурометричне титрування
 4. Метод Мора
 5. Трилонометрія
5. Який індикатор застосовують у методі Фаянса-Ходакова при визначенні йодиду натрію?
1. Еозин
 2. Метилоранж
 3. Дифенілкарбазон
 4. Хромат калію
 5. Залізо-амонійні галуни
6. Для стандартизації розчину срібла нітрату використовують стандартну речовину:
1. Натрію хлорид
 2. Калія гідроксид
 3. Бісмуту нітрат
 4. Калія хромат
7. Для приготування 10% розчину K_2CrO_4 (індикатора в методі Мора) розраховану наважку зважують:
1. На техно-хімічних терезах
 2. На аналітичних терезах
 3. З точністю до 0,0001 г;
 4. З точністю до 0,001 г.

8. Вкажіть схему реакції осадження титранту з вихідною (стандартною) речовиною для подальшого використання цього титранту в аналізі лікарської субстанції методом меркуриметрії:
1. Меркурій (II) нітрат + амоніак
 2. Меркурій (II) нітрат + натрій хлорид
 3. Меркурій (I) нітрат + натрій хлорид
 4. Меркурій (I) нітрат + амоніак
9. Які робочі розчини [титранти] використовують у методі осаджувального титрування, що називається метод Фольгарда?
1. H_2SO_4 і NaOH
 2. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і $\text{K}[\text{I}_3]$
 3. KMnO_4 і KBrO_3
 4. AgNO_3 і NH_4SCN
 5. HClO_4 і KOH
10. У методах титриметричного аналізу використовують реакції окислення-відновлення; комплексоутворення; осадження; нейтралізації тощо. Яку реакцію використовують при аргентометричному титруванні?
1. Реакцію окислення бромідів до вільного броду
 2. Реакцію окислення-відновлення
 3. Реакцію нейтралізації
 4. Реакцію комплексоутворення
 5. Реакцію осадження
11. Визначення хлоридів натрію і калію в медичних препаратах здійснюють методом:
1. Окислювально-відновне титрування
 2. Алкаліметрія
 3. Аргентометрія, метод Мора
 4. Ацидиметрія
 5. Комплексонометрія
12. Для аналізу фармацевтичного препарату калію йодиду застосували метод осаджувального титрування - аргентометрію, а саме метод Фаянса-Ходакова. В якості індикатора придатний:
1. Флуоресцеїн
 2. Калію хромат
 3. Залізоамонійні галуни
 4. Дифенілкарбазон
 5. Тіоціонатний комплекс заліза (III)
13. Якою речовиною можна визначити наявність хлорид-іонів в питній воді?
1. Розчином йоду
 2. Розчином аргентум нітрату
 3. Розчином бромата калію
 4. Розчином натрія гідроксиду
 5. Розчином аміаку
14. Залізо-амонійні галуни як індикатор використовують:
1. В аргентометрії, метод Фольгарда

2. В аргентометрії, метод Мора
3. В алкаліметрії
4. В ацидиметрії

Е. У комплексонометрії

15. Яка речовина є індикатором під час аргентометричного визначення іонів хлору за способом Мора?

1. Калію дихромат
2. Калію хромат
3. Флюоресцеїн
4. Еозин
5. Залізоамонійні галуни

16. Як називається метод, який базується на реакціях осадження галогенів у вигляді малорозчинних солей ртуті (I)?

1. Меркурометрією
2. Аргентометрією
3. Роданометрією
4. Меркуриметрією
5. Цериметрією

17. Для кількісного визначення калію хлориду в препараті використали метод меркурометрії. В якості індикатора застосували:

1. Дифенілкарбазон
2. Метилловий червоний
3. Фенолфталеїн
4. Флуоресцеїн
5. Фероїн

18. Які індикатори відносяться до адсорбційних:

1. Дифенілкарбазид
2. Фенолфталеїн
3. Сульфосаліцилова кислота
4. Метилоранж
5. Еріохром чорний Т

19. Який аналітичний ефект спостерігається під час фіксування точки еквівалентності за способом Мора?

1. Утворюється осад жовтого кольору
2. Випадіння осаду цегляно - червоного кольору
3. Забарвлення розчину у червоний колір
4. Забарвлення розчину у жовтий колір
5. Утворюється осад малинового кольору

20. Який аналітичний ефект спостерігається під час фіксування точки еквівалентності за способом Фольгарда?

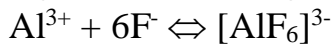
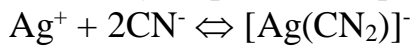
1. Випадіння осаду жовтого кольору
2. Забарвлення розчину у червоний колір
3. Утворення осаду малинового кольору
4. Забарвлення розчину у жовтий колір
5. Випадіння осаду бурого кольору

Метод «Комплексиметрія. Комплексонометрія»

Суть комплексонометрії. Комплекси. Трилонометрія. Фіксування точки еквівалентності. Індикатори які застосовуються в трилонометрії. Методи комплексонометричного титрування. Розрахунки.

Теоретичні основи методу

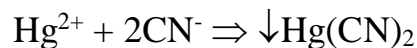
Методи комплексиметрії ґрунтовані на використанні реакцій комплексоутворення, наприклад:



Користуючись методами комплексоутворення, можна кількісно визначити різні катіони (Ag^+ , Hg^{2+} , Al^{3+} та інші) і аніони (CN^- , F^- , Cl^- та інші), здатні вступати в реакцію комплексоутворення. Особливе місце серед методів комплексоутворення займає комплексонометрія: метод, що базується на використанні реакцій утворення стійких комплексних сполук елементів з амінополікарбонowymi кислотами, найчастіше трилоном Б.

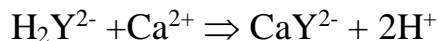
Серед важливіших методів комплексоутворюючого титрування слід відмітити наступні:

1. Меркуриметрія - метод комплексоутворюючого титрування, ґрунтований на утворенні комплексних сполук двовалентного меркурію HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$:



В якості індикатору в меркуриметрії використовують розчин нітропрусиду натрію $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, який реагує з Hg^{2+} -іонами з утворенням білого осаду $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, або дифенілкарбазон, який з надлишком йонів меркурію утворює комплексні сполуки, забарвлені в синьо-фіолетовий колір (власне забарвлення індикатора червоне).

2. Комплексонометрія - метод титриметрії, ґрунтований на використанні реакцій комплексоутворення за допомогою комплексонів:



де: HY^{2-} - аніон комплексону.

Комплекси є похідними амінополікарбонowych кислот. Найбільшого значення набула етилендіамінтетраацетатна кислота ЕДТА - комплексон II (H_4Y). На практиці зазвичай застосовують динатрієву сіль етилендіамінтетраацетатної кислоти, яку називають ще комплексоном III або трилоном Б (скорочено $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$).

Титрантом методу є стандартний розчин трилону Б (або ЕДТА – динатрієва сіль етилендіамін тетраацетатної кислоти дигідрат), який утворює з катіонами металів комплексні сполуки в співвідношенні 1:1, незалежно від валентності іона металу.

індикатор. Це такі іони, як Hg^{2+} , Cu^{2+} та інші. При аналізі цих іонів до досліджуваного розчину додають розчин магній едетату у надлишку. Магній, який виділився в результаті реакції, титрують стандартним розчином ЕДТА.

Лабораторна робота № 27

Визначення загальної твердості води комплексонометричним методом

Реактиви: стандартний розчин трилону Б, амонійна буферна суміш, суха індикаторна суміш (еріохром чорний Т змішують з KCl або NaCl в співвідношенні 1 : 100, ретельно розтирають в ступці і зберігають в склянці з притертою пробкою; для одного титрування беруть 20 – 30 мг одержаної сухої суміші).

Методика роботи. В конічну колбу ємністю 200 – 250 мл переносять 50,0 мл водопровідної води, доливають відміряні циліндром 5,0 мл амонійної буферної суміші, ретельно перемішують і вносять на кінчику шпателя суху індикаторну суміш. Після повного розчинення індикаторної суміші розчин забарвлюється в червоний колір. До одержаного червоного розчину по краплинам із бюретки доливають розчин трилону Б до зміни забарвлення з червоного на синє. Титрування повторюють двічі і беруть для розрахунків середнє значення об'єму трилону Б, витраченого на титрування. Розрахунок ведуть за формулою:

$$T = \frac{V_{\text{трилону}} \cdot N_{\text{трилону}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \text{ ммоль-екв/л}$$

Лабораторна робота № 28

Визначення концентрації іонів Cu(II)

Дану методику можна використати для аналізу ефективності вилучення іонів Cu(II) із промивних вод електрохімічного міднення адсорбційним методом. Визначення концентрації іонів Cu(II) проводили методом комплексонометричного титрування. Для визначення Cu(II) з мурексидом способом прямого титрування необхідні такі реактиви: ЕДТА – 0,05 н розчин, мурексид, 1М розчин амоніаку, 1М розчин амоній хлориду.

Методика визначення. В мірну колбу об'ємом 100 мл вносять піпеткою 20 мл дослідного розчину, 10 мл розчину амоній хлориду, краплю розчину амоніаку, розбавляють дистильованою водою до мітки. Потім вносять піпеткою 20 мл приготованого розчину в колбу для титрування, додають індикатор мурексид і титрують 0,05н розчином ЕДТА до переходу жовтого забарвлення в фіолетове.

Вміст Cu(II) (г) в розчині розраховували за формулою:

$$m(\text{Cu}) = C_{(1/2\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})} \cdot V_{(1/2\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})} \cdot M(1/2\text{Cu}) \cdot V_{\text{к}} / 1000 \cdot V_{\text{а}}$$

Де $C_{(1/2\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})}$ – концентрація розчину ЕДТА, моль/л;

$V_{(1/2\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})}$ - об'єм розчину ЕДТА, мл;

$M(1/2\text{Cu})$ – маса еквівалента розчину Cu , г/ моль;

$V_{\text{к}}$ - об'єм колби, мл;

$V_{\text{а}}$ - об'єм аліквоти, мл.

Контрольні питання

1. Надати визначення метода комплексонометрії.
2. Пояснити, чому визначення більшості катіонів металів методом комплексонометрії проводять у присутності амоніачного буферного розчину.
3. Вказати титрант метода комплексонометрії.
4. Надати способи приготування розчину ЕДТА.
5. Вказати, які речовини використовують для стандартизації розчину ЕДТА.
6. Охарактеризувати загальні вимоги до первинних стандартів.
7. Обґрунтувати Сутність та умови стандартизації розчину ЕДТА за $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
8. Надати визначення металохромних індикаторів.
9. Обґрунтувати механізм дії металохромних індикаторів.
10. Навести приклади металохромних індикаторів (робота з довідником).
11. Записати хімічні реакції взаємодії розчину ЕДТА з катіонами металів:
а) Zn^{2+} ; б) Fe^{3+} .
12. Підтвердити хімічними реакціями положення: ЕДТА утворює з катіонами металів комплексні сполуки в співвідношенні 1:1, незалежно від валентності іона металу.

Задачі для самостійного розв'язування

1. Обчислити масу наважки $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), що необхідна для приготування 200 дм^3 розчину з молярною концентрацією еквіваленту $0,1 \text{ моль/ дм}^3$.
2. Обчислити масу наважки $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), що необхідна для стандартизації розчину трилону Б з молярною концентрацією еквіваленту $0,05 \text{ моль/дм}^3$ методом окремих наважок, якщо використовують бюретку об'ємом 50 см^3 .
3. Обчислити концентрацію (г/дм^3) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ в розчині, якщо на титрування $20,00 \text{ см}^3$ його витратили $17,26 \text{ см}^3$ розчину ЕДТА з молярною концентрацією еквіваленту $0,06905 \text{ моль/дм}^3$.
4. При комплексонометричному визначенні цинку в присутності індикатора еріохрома чорного на титрування $20,00 \text{ мл}$ досліджуваного розчину витратили $15,00 \text{ мл}$ $0,0250 \text{ Н}$ розчину ЕДТА. Визначте масу цинку в досліджуваному розчині ($0,0245 \text{ г}$).
5. При комплексонометричному визначенні свинцю (II) прямим титруванням в присутності індикатора ксиленолового оранжевого на титрування витрачено $20,00 \text{ мл}$ стандартного розчину ЕДТА з титром по плюмбум (II) $0,00518 \text{ г/мл}$. Визначте масу плюмбум (II) в досліджуваному розчині ($0,1036 \text{ г}$).
6. При комплексонометричному визначенні кальцію прямим титруванням в присутності індикатора хромового темно-синього на титрування $50,00 \text{ мл}$ досліджуваного розчину витратили $22,45 \text{ мл}$ розчину ЕДТА з титром по кальцію $0,002004 \text{ г/мл}$. Визначте масу кальцію в досліджуваному розчині.

7. При комплексонометричному аналізі розчину хлориду кальцію для ін'єкцій до 10 мл розчину добавили 90 мл води і одержали 100 мл вихідного досліджуваного розчину. На пряме титрування 10 мл вихідного досліджуваного розчину в середовищі аміачного буферу витратили 8,65 мл стандартного 0,0500 Н розчину ЕДТА. Визначте масу кальцію в вихідному досліджуваному розчині і масу $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 1 мл розчину для ін'єкцій.
8. При комплексонометричному визначенні свинцю в 100 мл досліджуваного розчину способом непрямого титрування для проведення аналізу відібрали аліквоту 10,00 мл і долили 20,00 мл стандартного 0,0250 Н розчину ЕДТА. Надлишок ЕДТА відтитрували в середовищі аміачного буферу 12,00 мл 0,0259 Н розчину магнію сульфату. Визначте масу свинцю в досліджуваному розчині.
9. При комплексонометричному визначенні алюмінію в лікарському препараті алюмаг (маалокс) способом непрямого титрування наважку препарату масою 1,0000 г перевели в хлориднокислий розчин об'ємом 200 мл. Для проведення аналізу відібрали аліквоту 25,00 мл, розбавили водою, долили 25,00 мл стандартного 0,0500 Н розчину ЕДТА і ацетатний буфер. Розчин нагріли, після охолодження добавили ацетон, індикатор дитизон і відтитрували надлишок ЕДТА 0,0500 Н розчином цинку сульфату до переходу забарвлення розчину із зеленого в рожеве. На титрування витратили 16,85 мл розчину цинку сульфату. Визначте масу і масову частку алюмінію в препараті.
10. При комплексонометричному визначенні заліза (III) прямим титруванням приготували 100 мл вихідного досліджуваного розчину. Для аналізу відібрали аліквоту 20,00 мл, долили 4 мл 2М розчину HCl і 20 мл води. Розчин нагріли до $70-80^\circ\text{C}$, долили індикатор – 25%-ий розчин сульфосаліцилової кислоти і відтитрували стандартним 0,0250 Н розчином ЕДТА. На титрування витратили 18,50 мл розчину ЕДТА. Визначте масу заліза (III) в досліджуваному розчині. Напишіть рівняння відповідних реакцій.
11. Для встановлення титру робочого розчину трилону Б взяли 1,3250 г висушеного кальцію карбонату і розчинили в мірній колбі на 250 мл. На титрування 25,00 мл цього розчину витратили 26,45 мл розчину трилону Б. Визначте титр робочого розчину по кальцію і нормальність розчину трилону Б.
12. Розрахуйте концентрацію (мекв/л) магнію у воді, якщо при титруванні 100,00 мл води трилоном Б з хромогеном чорним до синього забарвлення витратилося 19,20 мл 0,1012 Н розчину трилону Б.
13. Розрахуйте концентрацію (мекв/л) кальцію у воді, якщо при титруванні 100,00 мл води трилоном Б у присутності індикатора (якого?) витратилося 11,20 мл 0,1102 Н розчину трилону.
14. Розчин солей кальцію і магнію розбавили водою до $100,0 \text{ см}^3$. На титрування $20,00 \text{ см}^3$ одержаного розчину в присутності амоніачного буферу з еріохромом чорним Т витратили $18,45 \text{ см}^3$ розчину ЕДТА з молярною концентрацією еквіваленту $0,01020 \text{ моль/дм}^3$, а на титрування такого ж

- об'єму розчину в присутності луку NaOH з мурексидом витратили 8,22 см³ розчину ЕДТА. Обчислити маси Ca та Mg, які містились у вихідному розчині.
15. На титрування 20,00 см³ розчину NiCl₂ витратили 21,22 см³ розчину ЕДТА з молярною концентрацією еквіваленту 0,02065 моль/дм³. Визначити концентрацію (г/дм³) солі ніколу в розчині.
 16. Обчислити масову частку бромиду (%) в технічному натрій броміді, якщо на титрування розчину, одержаного з наважки масою 0,5569 г, витрачено 21,20 см³ розчину Hg(NO₃)₂ з молярною концентрацією еквіваленту 0,2500 моль/дм³.
 17. Обчислити масову частку (%) CaCO₃ та MgCO₃ у вапняку, якщо після розчинення 1,0000 г його одержали 100,0 см³ розчину, на титрування 20,00 см³ якого для визначення Ca²⁺ та Mg²⁺ разом витратили 19,25 см³ розчину ЕДТА з молярною концентрацією еквіваленту 0,05140 моль/дм³, а на титрування Ca²⁺ в окремій пробі (20,00 см³) витратили 6,25 см³ розчину ЕДТА з тією ж концентрацією.
 18. Обчислити молярну концентрацію еквіваленту трилону Б, його титр і титр трилону Б за кобальтом, якщо на титрування 0,01310 г цинку (х.ч.) було витрачено 18,46 см³ розчину трилону Б.
 19. Розчин, що містить солі Кальцію та Магнію розбавили в мірній колбі водою до 200,0 см³. На титрування 10,00 см³ одержаного розчину з еріохромом чорним Т витратили 9,23 см³ розчину ЕДТА з молярною концентрацією еквіваленту 0,1018 моль/дм³, а на титрування 10,00 см³ цього ж розчину з мурексидом витратили 4,15 см³ розчину ЕДТА. Обчислити маси Ca²⁺ і Mg²⁺, що містились у вихідному розчині.
 20. При аналізі каоліну його наважку масою 0,5108 г сплавляли з Na₂CO₃ та Na₂B₄O₇. Сплав розчинили у розведеній хлоридній кислоті та довели об'єм розчину до 250,0 см³. Аліквотну частину цього розчину об'ємом 100,0 см³ нейтралізували, додали уротропін, відфільтрували силікатну кислоту, що випала до осаду, промили теплим розчином уротропіну; фільтрат і промивні води відтитрували розчином ЕДТА з молярною концентрацією еквіваленту 0,005040 моль/дм³ у присутності індигокарміну та 20 % КОН. Об'єм, що витратили на титрування, дорівнює 10,16 см³. Обчислити масову частку (%) CaO у каоліні.
 21. Обчислити молярну концентрацію еквіваленту трилону Б, його титр і титр трилону Б за кобальтом, якщо на титрування 0,01310 г цинку (х.ч.) було витрачено 18,46 см³ розчину трилону Б.
 22. Наважка MgSO₄·7H₂O (х.ч.) масою 1,5250 г розчинена в мірній колбі об'ємом 500 см³. На титрування 20,00 см³ цього розчину витратили 19,55 см³ розчину ЕДТА. Обчислити молярну концентрацію еквіваленту ЕДТА і титр ЕДТА за магнієм.

Тестові завдання
Варіант 1

1. При проведенні комплексометричного титрування цинк сульфату потрібно використовувати наступну буферну суміш:

1. А. Амонійну;
2. В. Фосфатну;
3. С. Форміатну;
4. D. Карбонатну;
5. Е. Ацетатну.

2. Спеціаліст проводить визначення загальної твердості води комплексометричним методом. Який титрант йому необхідно використати?

1. Трилон А;
2. Хлоридну кислоту;
3. Ацетатну кислоту;
4. Трилон Б;
5. Еріохром чорний.

3. Спеціаліст проводить визначення загальної твердості води комплексометричним методом. Яку буферну суміш йому необхідно використати?

1. Ацетатну;
2. Амонійну;
3. Фосфатну;
4. Карбонатну;
5. Сульфатну.

4. Для визначення концентрації деякої речовини, що містить катіони Al^{3+} , аналітику потрібно використати реакцію комплексоутворення. В якому співвідношенні реагує комплексон III з Al^{3+} ?

1. 1 : 1;
2. 1 : 2;
3. 1 : 3;
4. 2 : 1;
5. 2 : 3.

5. Забарвлення розчину в точці еквівалентності при комплексометричному титруванні обумовлене утворенням:

1. Комплексу метала з Трилоном Б;
2. Комплексу метала з індикатором;
3. Вільного індикатору;
4. Комплексу метала з буферним розчином.

6. Для визначення твердості води аналітику необхідно використати один із видів комплексометричного титрування. Який спосіб титрування використає спеціаліст?

1. Зворотне;
2. Пряме;
3. Замісникове;
4. Алкаліметричне.

7. Для приготування індикаторної суміші аналітику необхідно використання індикатору та хімічно чистої речовини у відношенні 1:100. Яку речовину додає спеціаліст для приготування індикаторної суміші?

1. Натрій хлорид;
2. Купрум(II) оксид;
3. Калій гідроксид;
4. Кальцій карбонат;
5. Цинк сульфат.

8. Для визначення поправочного коефіцієнта розчину трилона Б використовується стандартний розчин:

1. А. CuSO_4 ;
2. В. CaSO_4 ;
3. С. ZnSO_4 ;
4. D. FeSO_4 .

9. Розрахуйте масу наважки трилону Б, необхідну для приготування 200 см^3 $0,02 \text{ M}$ розчину.

10. Наважку КІ масою $2,0123 \text{ г}$ розчинили у мірній колбі на $200,0 \text{ см}^3$ та довели дистильованою водою до мітки. На титрування $20,00 \text{ см}^3$ розчину КІ витратили $10,00 \text{ см}^3$ $0,1000 \text{ N}$ розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Знайти масову частку (%) КІ у наважці.

Варіант 2

1. Для кількісного визначення деякого препарату аналітику необхідно приготувати титрант трилон Б з приблизною концентрацією, а потім стандартизувати цей розчин. Розчин якої сполуки використовує спеціаліст в якості стандартного?

1. Цинк сульфат;
2. Натрій сульфат;
3. Натрій оксалат;
4. Оксалатну кислоту;
5. Хлоридну кислоту.

2. При аналізі загальної твердості води експериментально визначають:

1. Загальну кількість іонів кальцію і магнію;
2. Кількість іонів натрію;
3. Кількість іонів калію;
4. Кількість іонів натрію і калію.

3. Для визначення твердості води аналітик використовує металохромний індикатор еріохром чорний Т. Який колір має розчин в кінцевій точці титрування?

1. Чорний;
2. Червоний;
3. Синій;
4. Рожевий;
5. Фіолетовий.

4. Забарвлення розчину в точці еквівалентності при комплексонометричному титруванні обумовлене утворенням:

1. Комплексу метала з Трилоном Б;
2. Комплексу метала з індикатором;
3. Вільного індикатору;
4. Комплексу метала з буферним розчином.

5. Вкажіть, який катіон заважає комплексонометричному визначенню твердості води:

1. K^+ ;
2. Na^+ ;
3. Zn^{2+} ;
4. Li^+

6. Для визначення катіону свинцю аналітику необхідно використати один з видів комплексонометричного титрування. Який спосіб титрування використовує спеціаліст?

1. Пряме;
2. Зворотне;
3. Замісникове;
4. Непряме;
5. Алкаліметричне.

7. Спеціаліст проводить визначення загальної твердості води комплексонометричним методом. Який титрант йому необхідно використати?

1. Трилон А;
2. Хлоридну кислоту;
3. Ацетатну кислоту;
4. Трилон Б;
5. Еріохром чорний.

8. Спеціаліст проводить комплексонометричне визначення іонів Zn^{2+} . Який буферний розчин треба використати?

1. Ацетатний;
2. Фосфатний;
3. Амонійний;
4. Бензоатний;
5. Форміатний.

9. Для стандартизації 0,1 М розчину трилона Б використали стандартний розчин $ZnSO_4$. Знайти титр титранту за стандартною речовиною.

10. Зразок масою 0,5000 г, що містить $ZnSO_4$ розчинили в 1,000 л H_2O . Для кількісного аналізу використали трилонометрію. На титрування 20,00 см³ розчину $ZnSO_4$ витратили 25,00 см³ 0,1000 М трилону Б. Знайти масову частку $ZnSO_4$ у зразку.

Варіант 3

1. Для визначення концентрації деякої речовини, що містить катіони Zn^{2+} , аналітику потрібно використати реакцію комплексоутворення. В якому співвідношенні реагує комплексон III з Zn^{2+} ?

1. 1 : 1;

2. 1 : 2;
3. 1 : 3;
4. 2 : 1;
5. 2 : 3.

2. Спеціаліст проводить визначення загальної твердості води комплексонометричним методом. Яку буферну суміш йому необхідно використати?

1. Ацетатну;
2. Амонійну;
3. Фосфатну;
4. Карбонатну;
5. Сульфатну.

3. При проведенні комплексонометричного титрування цинк сульфату потрібно використовувати наступну буферну суміш:

1. Амонійну;
2. Фосфатну;
3. Форміатну;
4. Карбонатну;
5. Ацетатну.

4. Спеціаліст проводить визначення загальної твердості води комплексонометричним методом. Який титрант йому необхідно використати?

1. Трилон А;
2. Хлоридну кислоту;
3. Ацетатну кислоту;
4. Трилон Б;
5. Еріохром чорний.

5. При аналізі загальної твердості води експериментально визначають:

1. Загальну кількість іонів кальцію і магнію;
2. Кількість іонів натрію;
3. Кількість іонів калію;
4. Кількість іонів натрію і калію.

6. Забарвлення розчину в точці еквівалентності при комплексонометричному титруванні обумовлене утворенням:

1. Комплексу метала з Трилоном Б;
2. Комплексу метала з індикатором;
3. Вільного індикатору;
4. Комплексу метала з буферним розчином.

7. Вкажіть, який катіон заважає комплексонометричному визначенню твердості води:

1. Na^+ ;
2. Zn^{2+} ;
3. Li^+ ;
4. Al^{3+}

8. Для визначення твердості води аналітик використовує металохромний індикатор еріохром чорний Т. Який колір має розчин в нульовій точці?

1. Чорний;
2. Червоний;
3. Синій;
4. Рожевий;

А. Фіолетовий.

9. Розрахуйте масу наважки трилону Б, необхідну для приготування 500 см³ 0,05 н розчину.

10. ZnSO₄ масою 0,5000 г розчинили в 1,000 л H₂O. Для кількісного аналізу використали трилонометрію. На титрування 20,00 см³ розчину ZnSO₄ витратили 25,00 см³ трилону Б. Знайти концентрацію трилону Б.

Тема «Фізичні та фізико–хімічні (інструментальні) методи аналізу»

Загальна характеристика інструментальних методів, їх класифікація. Чутливість, селективність, відтворюваність інструментальних методів аналізу. Аналітичні прилади вимірального типу. Методи визначення концентрацій в інструментальному методі: метод порівняння (стандарту), метод калібровочного графіка, метод аналітичних факторів.

Теоретичні основи

Всі методи аналітичної хімії ґрунтуються на отриманні та вимірюванні аналітичного сигналу. Аналітичний сигнал – це та фізико-хімічна величина, яка залежить від природи речовини та її вмісту в досліджуваній пробі.

У випадку інструментальних методів аналізу таким аналітичним сигналом є фізичний параметр, який можна виміряти за допомогою приладів, і який є функцією якісного чи кількісного складу речовини або розчину.

Інструментальні методи мають значні переваги порівняно з класичними хімічними методами: висока чутливість, точність, експресність (швидкість), селективність (специфічність, вибірковість), об'єктивність, неструктуривність (без руйнування зразку), можливість дистанційного виконання операцій (аналіз на відстані), можливість автоматизації та комп'ютеризації.

Інструментальні методи аналітичної хімії можна умовно поділити на дві групи: фізичні і фізико-хімічні. Фізичні методи ґрунтуються на вимірюванні фізичних властивостей речовини, що залежать від природи атомів, їх вмісту. При цьому хімічні реакції не беруться до уваги. Приклад аналітичного сигналу: інтенсивність випромінювання світла, радіоактивне випромінювання тощо. Фізико-хімічні методи ґрунтуються на зміні фізичних властивостей системи, які відбуваються в результаті хімічних та електрохімічних реакцій. Інтенсивність сигналу залежить від вмісту дослідного компонента.

Фізико-хімічні методи класифікують на: оптичні, електрохімічні, хроматографічні.

Оптичні методи аналізу

- абсорбційні
- рефрактометричний

- поляриметричний
- флуоресцентний

Абсорбційні методи:

- атомно-абсорбційний аналіз (спектрофотометрія полум'я);
- молекулярно-абсорбційний аналіз (фотометрія, спектрофотометрія)

Фотометричний метод аналізу

Фотометричний метод аналізу ґрунтується на вибірковому поглинанні молекулами речовини, що аналізується, електромагнітних випромінювань різних областей спектру.

Метод складається з двох етапів:

1. Проведення хімічної реакції, яка переводить аналізуємий компонент у забарвлену сполуку. Необхідно, щоб забарвлена сполука була міцною і мала постійний склад, а колір її був інтенсивним. Реакції повинні бути чутливими і вибірковими.
2. Вимірювання поглинання світла забарвленим розчином за допомогою приладів або візуально.

Залежність між інтенсивністю забарвлення розчину і вмістом забарвленої сполуки у цьому розчині виражається законом Бугера-Ламберта-Бера

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

де A - оптична густина забарвленого розчину; l - товщина поглинаючого шару забарвленого розчину, см; I_0 і I - відповідно інтенсивність світлового потоку, що падає на забарвлений розчин та що пройшов крізь нього; C - молярна концентрація розчину, моль/л; ε - молярний коефіцієнт поглинання, л/моль·см. Як видно з рівняння, молярний коефіцієнт поглинання чисельно дорівнює оптичній густині одномолярного розчину при товщині поглинаючого шару 1см. Молярний коефіцієнт поглинання не залежить від концентрації розчину, товщини поглинаючого шару і інтенсивності освітлення. Чим більше значення має молярний коефіцієнт поглинання, тим чутливішою є реакція.

Вміст речовини у розчині за результатами фотометричного аналізу можна розрахувати різними методами.

У відповідності до закону Бугера-Ламберта-Бера графік у координатах оптична густина – концентрація має бути лінійним і проходити через початок координат. Градуїований графік звичайно будують мінімум за трьома стандартними розчинами різної концентрації. Спочатку готують забарвлені розчини, потім їх фотометрують і будують графік $A = f(C)$. Далі вимірюють оптичну густину аналізуемого розчину і за допомогою градуїованого графіка визначають концентрацію цього розчину. Метод універсальний і точний, але потребує більшого часу на виконання.

Використовуючи метод стандартів, концентрацію аналізуемого розчину розраховують за формулою

$$C_x = \frac{C_{cm.} \cdot A_x}{A_{cm.}}$$

де C_x і $C_{см.}$ - відповідно концентрації аналізуемого і стандартного розчинів, моль/л; A_x і $A_{см.}$ - відповідно оптична густина аналізуемого і стандартного розчинів.

Метод простий, швидкий, але менш точний.

За методом додатку готують два розчини, один – з аліквоти речовини, що визначається, другий – з аліквоти речовини, що визначається, та з додатком стандартного розчину відомої концентрації. Обидва розчини фотометрують за однакових умов. Концентрацію аналізуемого розчину знаходять за рівнянням

$$C_x = \frac{C_{см.} \cdot A_x}{A_{x+см.} - A_x},$$

де C_x і $C_{см.}$ - відповідно концентрації аналізуемого розчину і розчину з додатком стандартного розчину, моль/л; A_x і $A_{x+см.}$ - відповідно оптична густина дослідного розчину і розчину з додатком стандартного розчину.

Атомно-абсорбційний метод аналізу

Атомно-абсорбційний аналіз заснований на здатності вільних атомів елемента, що визначається, селективно поглинати резонансні випромінювання визначеної для кожного елемента довжини хвилі. Речовину, що аналізують, переводять у розчин звичайним способом. Потім розчин вдувають у вигляді аерозолу в полум'я пальника, в якому відбувається термічна дисоціація молекул. Більшість атомів при цьому знаходиться у нормальному стані. Вони здатні поглинати власне випромінювання, що проходить через полум'я пальника від зовнішнього стандартного джерела випромінювання, наприклад, від лампи з порожнистим катодом, який виробляють з металу, що визначається.

Закономірності поглинання світла атомами речовини в полум'ї аналогічні закономірностям світопоглинання в фотометрії.

Концентрацію речовин визначають за допомогою градуйованого графіка або стандартних зразків. Атомно-абсорбційний метод характеризується великою чутливістю, яка досягає 10^{-5} - $10^{-7}\%$ для більшості елементів у водних розчинах. Відносна помилка складає 1-4%. Метод характеризується швидкістю і простотою виконання, малою витратою розчину, що аналізується.

Атомно-емісійний спектральний аналіз

Атомно-емісійний спектральний метод аналізу базується на вивченні атомних спектрів випромінювання.

Атоми і йони всіх елементів можуть знаходитись у нормальному і збудженому стані. У нормальному стані атоми володіють мінімальною енергією і не випромінюють її. Під впливом зовнішніх чинників (температури) відбувається перехід електронів на більш високий енергетичний рівень. Джерелом збудження може бути полум'я, дуга або іскра. У збудженому стані електрони знаходяться близько 10^{-8} с і повертаються на нижчий рівень, випромінюючи квант енергії

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda},$$

де E_2 і E_1 - відповідно енергія верхнього і нижнього рівнів, еВ; ν - частота випромінювання, Гц; h - стала Планка ($6,624 \cdot 10^{-34}$ Дж·с або $4,1354 \cdot 10^{-15}$ еВ·с); λ - довжина хвилі випромінювання, нм; c - швидкість світла ($3 \cdot 10^{10}$ см/с). Випромінювана енергія має різну частоту і довжину хвилі

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{h \cdot c}{\Delta E}.$$

Частота світлових коливань у герцах виражається дуже великим числом. Через це використовують величину, яку називають хвильовим числом (w)

$$w = \frac{1}{\lambda} (\text{см}^{-1}; \text{м}^{-1}).$$

Довжина хвилі випромінювання є важливою характеристикою спектру. При визначенні довжини хвилі невідомої спектральної лінії (λ_x) у спектрі порівняння вибирають дві різкі лінії з довжиною хвилі λ_1 та λ_2 так, щоб аналізуєма лінія знаходилась між ними. Відстань між лініями вимірюють в міліметрах. Довжину хвилі невідомої лінії визначають за рівнянням

$$\lambda_x = \lambda_1 + (\lambda_2 - \lambda_1) \frac{d_x}{d},$$

де d - відстань між λ_1 і λ_2 , мм; d_x - відстань між λ_1 і λ_x , мм.

За допомогою атомно-емісійного спектрального аналізу можна визначити якісний і кількісний склад речовини.

Якісний спектральний аналіз базується на специфічності спектрів випромінювання елементів. Наявність у спектрі аналізуємої речовини характерних "останніх" ліній того чи іншого елемента є ознакою присутності цього елемента в зразку.

В основі кількісного спектрального аналізу лежить залежність інтенсивності спектральної лінії від концентрації елемента в зразку

$$I = a \cdot c^b,$$

де I - інтенсивність спектральної лінії; c - концентрація елемента в зразку; a - стала, що об'єднує властивості лінії, залежить від швидкості випаровування і дифузії елемента; b - стала, яка характеризує чутливість визначення елемента.

При фотографічній реєстрації спектру речовини, яка аналізується, почорніння на фотопластинці, що визивається спектральною лінією, виражається рівнянням

$$S = \lg \frac{I_0}{I},$$

де S - щільність почорніння пластинки; I_0 - інтенсивність світла, що пройшло крізь прозору частину пластинки; I - інтенсивність світла, яке пройшло крізь спектральну лінію.

Для визначення вмісту елемента в пробі, що аналізується, найчастіше використовують метод трьох еталонів для побудування градуйованого графіка. Цей метод заснований на тому, що на одній і тій ж фотопластинці фотографують спектри трьох еталонів з відомим вмістом елементів, що визначаються, і спектри аналізуємих зразків. Потім вимірюють почорніння вибраних ліній, будують градуйований графік в координатах $\Delta S - \lg C$, де ΔS -

різниця в почорнінні спектральних ліній елемента, що визначається, та лінії порівняння.

Рентгеноспектральний метод аналізу

Метод заснований на вивченні спектрів поглинання і спектрів випромінювання, що лежать в рентгенівській області електромагнітних випромінювань. Енергія рентгенівського випромінювання коливається від 1000 до 100000eВ. Кожне випромінювання рентгенівського кванта визначеної довжини хвилі відповідає переходу електрона у внутрішніх енергетичних рівнях. Атоми елементів випромінюють рентгенівські кванти визначеної довжини хвилі, набір яких складає характеристичний рентгенівський спектр. Рентгенівський спектр – одноманітний і значно простіший за оптичний, по ньому можна визначити якісний і кількісний склад речовини.

Основне рівняння якісного рентгеноспектрального аналізу – це рівняння Вульфа-Брегга

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta,$$

де θ – вугол між падаючим променем і площиною кристалу; n - порядок спектру; d - міжатомна відстань у кристалі.

Кількісний вміст елемента визначають по інтенсивності ліній рентгенівського спектру

$$I = a \cdot C,$$

де a - константа; C - концентрація елемента, що визначається.

Чутливість рентгеноспектрального аналізу значно нижча за атомно-емісійний спектральний аналіз. Вона залежить від атомного номера елемента і складає $10^{-2} - 10^{-3}\%$. Відносна помилка 0,5 – 2%. Область визначаємих концентрацій коливається від 0,01 до 100%.

Лабораторна робота № 29

Визначення вмісту заліза фотометричним методом

Метод оснований на утворенні комплексної сполуки синього кольору берлінської лазурі при взаємодії йонів тривалентного заліза з калій гексаціаноферратом (жовтою кров'яною сіллю) в кислому середовищі.

Реактиви: хлоридна кислота, ($w(\text{HCl}) = 10\%$); гідроген пероксид H_2O_2 (пергідроль) ; розчин калію гексаціаноферрату $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($w = 1\%$); залізо-амонійний галун $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$; сульфатна кислота (густина 1,83–1,84 г/см³); вода дистильована.

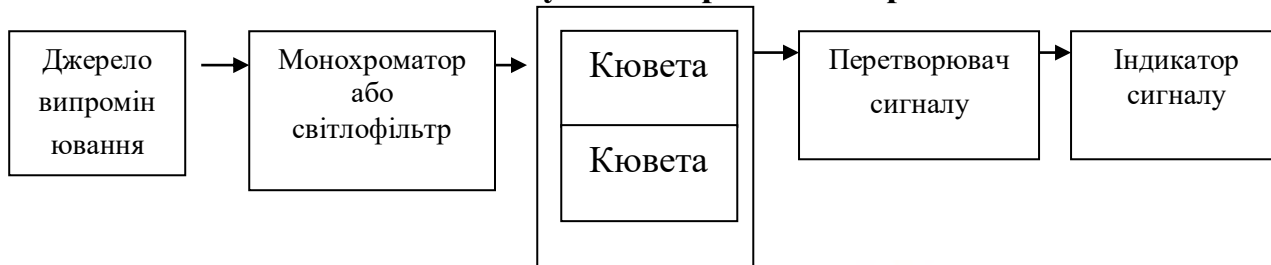
В основі методу визначення оптичної густини лежить вимірювання послабленого світлового потоку після проходження його крізь розчин поглинаючої речовини. Для цього порівнюють два потоки: один, що проходить крізь дослідний розчин, інший - крізь розчин порівняння (розчин, який містить всі компоненти, крім дослідної речовини) або розчинник.

Прилади для вимірювання оптичної густини (спектрофотометр, фотоколориметр) повинен виконувати дві основні задачі:

1. Розкладення поліхроматичного світла та виділення необхідного інтервалу довжин хвиль.
2. Вимірювання світлопоглинання розчину.

Кожний спектральний прилад включає: джерело випромінювання, пристрій для виділення необхідного інтервалу довжин хвиль (монохроматор або світлофільтр), кюветне відділення, детектор (перетворювач сигналу), індикатор сигналу (шкалу або цифровий індикатор)

Основні вузли абсорбційних приладів



Фотоколориметр концентраційний КФК-3



Фотоколориметр концентраційний КФК - 2

Характеристика та функціональне призначення основних вузлів фотоколориметра

1. Джерела випромінювання

В фотоколориметрах в основному використовують лампи розжарювання, які дають безперервне випромінювання в областях довжин хвиль 350–3000 нм.

2. Монохроматор та світлофільтри

Для виділення необхідної довжини хвилі із безперервного спектру джерела придатні всі типи диспергуючих пристроїв. У фотоколориметрах використовують світлофільтри, в спектрофотометрах - призми та дифракційні ґратки.

3. Кювети

Кювету з дослідним розчином називають робочою, а з розчином порівняння - кюветою порівняння, ці кювети повинні бути ідентичними. Основна вимога до кювети - прозорість в області спектру. Для роботи у видимій області кювети виготовляють зі скла, в УФ - з кварцу, в ІЧ- з кристалів (хлориду натрію, броміду калію тощо). На одній з граней вказують відстань між внутрішніми стінками (тобто товщину шару розчину або довжину оптичного шляху).

4. Детектори

Для прийому сигналу служать фотоелементи - пристрої, які перетворюють світлову енергію на електричну. Найчастіше застосовують сурм'яно-цезієвий (180-650 нм) та киснево-цезієвий (600-1100 нм) фотоелементи, дія яких заснована на **законі фотоефекту**.

5. Індикатор сигналу

Індикатором служать вимірювальні пристрої – гальванометр, цифровий вольтметр, мікропроцесор. Шкала цих приборів градуйована у величинах оптичної густини (А).

Методика вимірювання оптичної густини на фотоколориметрі

При вимірюванні оптичної густини розчинів на однопроменевому фотоколориметрі (типу КФК – 2; КФК – 3; КФК – 2МП) повинен бути наступний порядок виконання операцій:

1. Вмикають прилад та прогрівають 20-30 хвилин.
2. Заповнюють кювети (одну – розчином порівняння, другу - досліджуваним розчином) таким чином, щоб рівень рідини був вище відмітки на кюветі. Ретельно витирають боки кювети фільтрувальним папером. Кювети поміщають в кюветоприймач кюветного відділення: в дальнє положення – кювету з розчином порівняння, в ближнє – кювету з досліджуваним розчином. Встановлюють кюветоприймач в таке положення, щоб під потоком світла знаходився розчин порівняння.
3. Встановлюють необхідний світлофільтр та фотоелемент.
4. Згідно з інструкцією, програмують прилад так, щоб пропускання розчину порівняння дорівнювало – 100%.
5. Не відкриваючи кришку кюветного відділення, пересувають кюветоприймач так, щоб під потоком світла знаходився досліджуваний розчин і вимірюють оптичну густину.
6. Вимірювання проводять тричі і беруть середнє значення.

Методика роботи. Для приготування стандартних розчинів в мірні колби ємністю 100 мл вносять 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 і 3,0 см³ або мл основного стандартного розчину заліза. В кожену колбу поливають 5 мл розчину хлоридної кислоти, одну краплину пергідролу, 4 мл розчину калію гексаціаноферрату і доводять до мітки дистильованою водою. Масова концентрація заліза в одержаних стандартних розчинах складає 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 і 3,5 мг/дм³. Через 30 хв. вимірюють оптичну густину стандартних розчинів на фотоелектроколориметрі при червоному світлофільтрі з $\lambda=600 \pm 10$ нм в кюветі з відстанню між робочими гранями 30 мм. Розчин порівняння – дистильована вода.

В мірну колбу ємністю 100 мл відмірюють в залежності від вмісту заліза 5, 10 або 20 мл розчину задачі, доливають 5 мл розчину хлоридної кислоти, одну краплю пергідролу і 4 мл розчину калію гексаціаноферрату. Вміст колби доводять до мітки дистильованою водою і через 30 хв. колориметрують разом з розчином порівняння.

Масову концентрацію заліза в задачі (х) в мг/дм³ розраховують за формулою:

$$X = A \cdot K$$

де А кількість заліза в досліджуваному розчині знайдена по калібровочному графіку, мг/дм³; К– кратність розведення задачі.

За кінцевий результат приймають середньоарифметичне двох паралельних визначень. Результати паралельних визначень виражають а точністю до 0,01. Кінцевий результат виражають з точністю до десяткового знаку.

Контрольні питання

1. До якої групи фізико-хімічних методів належать фотометричні методи?
2. Укажіть, який аналітичний сигнал вимірюють фотометричними методами?
3. Сформулюйте основний закон світлопоглинання, надайте його математичний вираз.
4. Поясніть фізичну сутність величин, що входять до формули закону Бугера – Ламберта – Бера.
5. Назвіть основні вузли вимірювальної системи, яку використовують для реєстрації оптичної густини розчинів фотометричним методом.
6. Які оптичні властивості мають розчини, що аналізують фотометричним методом?
7. Вкажіть переваги фотометричних методів, завдяки яким вони використовуються в лабораторній практиці.
8. Які розчини називають стандартними?
9. Укажіть сутність основних прийомів фотометричних визначень

Задачі для самостійного розв'язування

1. Визначити концентрацію іонів купруму (в мкг/мл) в розчині купруму аміакату, якщо для нього відлік по шкалі гальванометра на однопроміневому фотоколориметрі дорівнює 91,5 поділок. Для стандартного 0,005 М розчину комплексу міді з надлишком амоніака відлік по шкалі гальванометра складає 86,3 поділок, а для падаючого світлового потоку – 100 поділок.
2. При визначенні титану з хромотроповою кислотою в розчині, який містить 0,52 мкг титану в 1 мл, в кюветі з товщиною шару 5 см було одержано відхилення по шкалі гальванометра 98 мкА. Для падаючого світлового потоку відхилення по шкалі гальванометра було 160 мкА. Визначити молярний коефіцієнт поглинання забарвленої сполуки (на один атом титану приходить молекула хромотропової кислоти).
3. Скільки іонів купруму міститься в 1 л розчину, якщо оптична густина його при товщині шару кювети 2 см дорівнює 0,14? Молярний коефіцієнт поглинання розчину дорівнює 4650.
4. Молярний коефіцієнт поглинання забарвленого комплексу нікеля з α -бензоїлдиоксимом при довжині хвилі 406 нм дорівнює 12000. Визначити мінімальну концентрацію нікелю (в мкг/мл), яка може бути визначена фотометрично в кюветі з товщиною шару 5 см, якщо мінімальний відлік по шкалі оптичної густини фотоколориметра 0,020.

5. Із наважки зразка мідного сплаву в 0,650 г після розчинення і обробці амоніаком було одержано 500 мл забарвленого розчину. Оптична густина його в кюветі з товщиною шару 2 см складає 0,254. Визначити масову долю (в %) міді в сплаві, якщо молярний коефіцієнт поглинання 423.
6. До 10 мл розчину солі феруму (III) добавили ацетон, розчин амонію роданіду і довели об'єм розчину водою до 100 мл. Розчин проколоримеровано в кюветі на 2 см. Оптична густина забарвленого розчину 0,75. Молярний коефіцієнт поглинання при даній довжині хвилі (480 нм) дорівнює 14000. Розрахувати концентрацію розчину (в мг/мл) феруму (III).
7. Визначити концентрацію іонів плюмбуму (в мкг/мл) в розчині по слідуючим даним і умовам колориметричного визначення. При колориметруванні стандартного розчину 0,004 М сполуки плюмбуму з дитизоном відхилення по шкалі гальванометра складало 74,8 мкА, для досліджуваного розчину в кюветі з такою ж товщиною - 92,6 мкА, а для падаючого світлового потоку відлік по шкалі – 100 мкА.
8. Розрахуйте вміст вітаміну А в розчині, якщо оптична густина дорівнює 0,680; товщина шару розчину 1 см, молярний коефіцієнт світлопоглинання $1550 \text{ дм}^3/\text{моль} \cdot \text{см}$.
9. Наважку технічного калій дихромату 0,1232 г помістили в мірну колбу та отримали 1000 см^3 розчину. Оптична густина цього розчину склала 0,6. Для побудови градуовального графіку взяли стандартні розчини з вмістом калію дихромату 8; 10; 12 мг в 100 см^3 . Профотометрували їх та отримали значення оптичної густини відповідно: 0,24; 0,46; 0,70. Визначити масову частку калію дихромату в технічному зразку.
10. Визначити, кювету якого розміру використовували при фотометричному аналізі розчину, що містить іони Купруму(II), концентрацією $2,88 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$, якщо виміряна оптична густина амоніачного комплексу Купруму (II) склала 0,691, а молярний показник світлопоглинання $2400 \text{ дм}^3/\text{моль} \cdot \text{см}$.
11. Визначити концентрацію (г/см^3) ферум(II) хлориду в розчині, якщо при фотометричному аналізі в кюветі з товщиною шару 50 мм оптична густина забарвленого розчину ферум діметилглюксимату склала 0,450. Молярний показник світлопоглинання комплексу $10000 \text{ дм}^3/\text{моль} \cdot \text{см}$.
12. Визначити молярну концентрацію дослідного розчину нікель(II) хлориду, якщо при фотометричному аналізі методом порівняння оптична густина його склала 0,323, а оптична густина стандартного розчину, що містить 120 мг NiCl_2 у 100 см^3 , склала 0,341.
13. Оптична густина стандартного розчину, що містить 7,5 мг ферум(III) хлорид у 25 см^3 розчину, склала 0,679. Визначити молярну концентрацію ферум (III) хлориду у дослідному розчині, якщо при фотометруванні за методом порівняння його оптична густина склала 0,688.
14. Визначте об'єм розчину, який вміщує 1 мкг/мл Ніколу, необхідного для отримання забарвленого розчину з оптичною густиною 0,6, якщо молярний коефіцієнт поглинання забарвленої сполуки дорівнює $3,7 \cdot 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$, а товщина кювети 2 см.

15.20. Молярний коефіцієнт поглинання потрійного комплексу Германій – фенілфлуорон – ПАР дорівнює $2,4 \cdot 10^5$ л/моль·см. Розрахуйте об'єм розчину, що вміщує 1мкг/мл Германію, який необхідно взяти для отримання розчину з оптичною густиною 0,65. Товщина кювети 1см, колба для розведення 50мл.

16. При визначенні ванадію за методом додатків наважку препарату 0,5036 г перевели в розчин та його об'єм довели до 50 см³. В дві мірні колби (V=50 см³) відібрали аліквоти розчину по 20 см³, в одну з них додали стандартний розчин ванадію, що містить 0,003 г V, потім в обидві колби - пероксид водню. Розчини довели до мітки водою, фотометрували й отримали; $A_x = 0,2$ та $A_{x+ст} = 0,48$. Розрахувати вміст ванадію в препараті (%).

17.3 наважки солі 0,2542г після відповідної обробки отримали 100 см³ забарвленого розчину диметилглюксимата нікелю. Абсорбційність цього розчину склала 0,6. Для побудови калібрувального графіку взяли стандартні розчини з вмістом нікелю 8; 10; 12 мг в 100 см³. Профотометрували їх й отримали значення абсорбційності відповідно: 0,24; 0,46; 0,70. Визначити молярну концентрацію нікелю в дослідному розчині.

18. Визначте масову частку Ванадію в сталі, якщо наважку сталі масою 0,3000г розчинили в колбі на 100 мл. На фотометрування відібрали 25мл цього розчину і провели його за тих же умов, що і стандартні розчини, для яких отримали наступні дані

$C_V, \text{мг} / \text{мл}$	4	8	16	26
A	0,2	0,4	0,8	1,3

Оптична густина аналізованого розчину дорівнює 0,748.

19. Визначте масову частку Молибдену в сталі, якщо наважку сталі масою 0,5100г розчинили в колбі на 100мл. На фотометрування відібрали 20мл цього розчину. Фотометрували аналізуємий розчин за тих же умов, що і стандартні розчини, для яких отримали наступні результати

$C_{Mo}, \text{мг} / \text{мл}$	1	2	4	8
A	0,150	0,310	0,640	1,200

Оптична густина розчину, що аналізується, дорівнює 0,680.

20. Визначте масову частку Титану в сталі, якщо наважку сталі масою 1,0000г розчинили в 200мл. На фотометрування відібрали 25мл цього розчину і виконали його за тих же умов, що і стандартні розчини. Були отримані наступні результати

$C_{Ti}, \text{мг} / \text{мл}$	1	2	4	8
A	0,080	0,175	0,350	0,720

Оптична густина аналізованого розчину дорівнює 0,545.

21.27. При визначенні Титану в сплаві за методом додатку наважку сплаву масою 0,5020г розчинили і довели об'єм розчину до 100мл. Аліквоту розчину в 20мл відібрали в дві мірні колби. Потім в одну з них додали стандартний розчин, що містить 0,0010г Титану, та необхідні реактиви і довели об'єм розчину до 50мл. Розчин фотометрували і отримали

результати: $A_x=0,320$, $A_{x+ст.}=0,435$. Розрахуйте масову частку Титану в сплаві.

22. При визначенні вмісту Ауруму в сплаві за методом додатку наважку цього сплаву масою 0,1500г перевели в розчин та довели його об'єм до 100мл. В дві мірні колби на 50мл відібрали аліквоти по 2мл отриманого розчину. В одну з колб додали стандартний розчин, що вміщує 0,0003г Ауруму, та необхідні реактиви і довели об'єм розчину до 50мл. При фотометруванні розчинів отримали наступні результати: $A_x=0,246$, $A_{x+ст.}=0,352$. Визначте масову частку Ауруму в сплаві.
- 23.30. Наважку зразка масою 0,1500г розчинили і довели об'єм розчину до 100мл. У дві колби на 50мл відібрали аліквоти по 10мл цього розчину. В одну з колб додали стандартний розчин, який вміщує 0,0010г Осмію. Після додавання необхідних розчинів довели об'єм розчину до 50мл і отримали наступні результати фотометрування: $A_x=0,240$, $A_{x+ст.}=0,365$. Визначте масову частку Осмію в зразку.
24. При фотометричному визначенні концентрації препарату оптична густина дослідного розчину склала 0,88. Для побудови градуювального графіку були приготовлені стандартні розчини препарату та при їх фотометруванні отримали дані оптичної густини:

Концентрація препарату, мкг/см ³	0,4	0,6	0,8	1,2	1,4
Оптична густина А	0,39	0,6	0,75	1,15	1,36

Побудувати градуювальний графік та визначити концентрацію препарату у дослідному розчині (мг/дм³).

Електрохімічні методи аналізу

Електрохімічні методи аналізу відносяться до групи фізико-хімічних методів аналізу. У порівнянні з класичними хімічними методами аналізу вони мають ряд переваг.

1. Більш велика чутливість, можливе визначення речовин у розчинах з концентрацією до 10^{-8} моль/л.
2. Більш велика вибірковість, що іноді наближається до селективності.
3. Відсутність суб'єктивної помилки експериментатору.
4. Можливість титрування забарвлених і каламутних розчинів.
5. Можливість послідовного титрування з одного розчину декількох елементів, якщо їх потенціали відрізняються один від одного на 0,2-0,3В.
6. Достатньо велика швидкість виконання аналізу.
7. Можливість автоматизації аналізу.

В залежності від фізичних властивостей, які використовують в аналізі, електрохімічні методи поділяють на декілька груп.

1. Методи, засновані на перебігу електродних реакцій у відсутності електричного струму ($I=0$) – потенціометрія.
2. Методи, засновані на перебігу електродних реакцій під дією струму ($I \neq 0$) – полярографія, амперметрія, електрогравіметрія, кулонометрія.
3. Методи, в яких електродні реакції не протікають – кондуктометрія.

В усіх цих методах концентрацію розчину, який аналізують, або масу речовини визначають прямим або побічним (непрямим) методом.

В прямому методі вимірюють аналітичний (фізичний) сигнал і розраховують кількість речовини – потенціометрія, кулонометрія, полярографія.

В побічному методі розчин з речовиною, що визначають, титрують реагентом точно відомої концентрації, будують криву титрування, по якій визначають кінцеву точку титрування, і розраховують вміст компонента, що визначають.

Потенціометричний метод аналізу

В основі потенціометричного методу аналізу лежить залежність окисно-відновного потенціалу від активності (концентрації) реагуючих речовин. Ця залежність виражається рівнянням Нернста

$$\varphi = \varphi^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{ок.}}{\alpha_{відн.}}$$

Розрізняють два потенціометричних методи: пряма потенціометрія і потенціометричне титрування.

Пряма потенціометрія ґрунтується на вимірюванні електродного потенціалу з послідовним розрахунком концентрації речовини, що визначається, за допомогою рівняння Нернста.

В основі потенціометричного титрування лежить вимірювання потенціалу окисно-відновної пари в розчині, який аналізується, в процесі титрування з метою знаходження точки кінця титрування. Точку кінця титрування знаходять за допомогою кривої титрування, побудованої у координатах φ -V. Потім визначають об'єм титрованого розчину і розраховують масову частку або масу компоненту, що визначається.

При потенціометричному титруванні можна обійтись і без побудови кривих титрування, зафіксувавши точку кінця титрування по різкому відхиленню стрілки гальванометра. Вимірюють об'єм реактиву, який було витрачено на реакцію з речовиною, що визначається, і розраховують вміст компоненту в розчині. В потенціометрії використовують два типи електродів: індикаторний та електрод порівняння.

Індикаторний електрод – це електрод, який швидко і точно реагує на зміну концентрації речовини у процесі титрування.

Електрод порівняння – це електрод, потенціал якого залишається сталим у процесі титрування.

Електрогравіметричний метод аналізу

В електрогравіметрії аналізуємий розчин підлягає електролізу і по збільшенню маси електродів визначають кількість речовини, що визначається. В основі електрогравіметричного методу аналізу лежить закон Фарадея

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

де m - маса речовини, що виділяється на електроді в процесі електролізу, г; M - молекулярна маса речовини, що виділяється на електроді, г/моль; $Q = I \cdot \tau$ - кількість електрики, Кл; I - сила струму, А; τ - час електролізу, с; n - число електронів, що приймають участь в електрохімічній реакції; F - число Фарадея.

Електрохімічний еквівалент визначається за рівняння

$$M_{i,e} = \frac{M}{n \cdot F}.$$

Він показує кількість речовини, яка виділяється на електроді за умови проходження через розчин 1 кулона електрики.

Напруга розкладу речовини при електролізі визначається за рівнянням

$$E_z = \varphi_a - \varphi_{\kappa+I \cdot R} = (\varphi_a + \eta_a) - (\varphi_{\kappa} - \eta_{\kappa}) + I \cdot R,$$

де E_z - електрорушійна сила зовнішнього джерела струму, В; φ_a і φ_{κ} - відповідно потенціал анода і катода при електролізі, В; η_a і η_{κ} - відповідно анодна і катодна поляризація електродів, В; I - сила струму електролізу, А; R - опір електролізу, Ом.

Кулонометричний метод аналізу

Кулонометричний метод аналізу ґрунтується на вимірюванні кількості електрики, витраченої на електрохімічне перетворення йонів або елементів, що визначають. Результати аналізу обчислюють за законом Фарадея. При розрахунках вмісту речовини, яку визначають, дуже часто враховують вихід речовини за струмом (η)

$$m = \frac{I \cdot \tau \cdot M \cdot \eta}{n \cdot F}.$$

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 аналізованої 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.

Полярографічний метод аналізу

В основі цього методу лежить отримання і вивчення вольт-амперних кривих (полярограм). Вольт-амперні криві отримують при електровідновленні або електроокисненні речовини, що аналізують, на поверхні електрода. Між концентрацією аналізуємої речовини в розчині і граничним дифузійним струмом на ртутному електроді є пропорційна залежність, яка виражається рівнянням Ільковича

$$I = 605n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} \cdot C,$$

де I - граничний дифузійний струм, мкА; n - кількість електронів, що приймає участь в електродному процесі; m - маса ртуті, що витікає з капіляра за 1с, мг; τ - час витікання краплі ртуті, с; C - концентрація речовини, що визначається, моль/л.

В полярографії використовують лінійну залежність граничного струму від концентрації

$$I = \kappa \cdot C,$$

де $\kappa = 605n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6}$.

Полярографічна хвиля характеризує не тільки кількість аналізуємої речовини, але і її хімічну природу. Граничний дифузійний струм характеризує висоту хвилі (h) і концентрацію речовини, яка аналізується. Потенціал півхвилі ($\phi_{1/2}$) є якісною характеристикою присутніх у розчині йонів. Потенціал півхвилі – це потенціал середини полярографічної хвилі. Він залежить від хімічної природи йонів і є довідниковою величиною.

Для кількісних розрахунків вмісту речовини в аналізуємому розчині використовують декілька методів: розрахунок за рівнянням Ільковича, метод стандартних розчинів, метод градуйованих графіків, метод додатків.

В методі стандартних розчинів користуються формулою

$$C_x = \frac{C_{cm} \cdot h_x}{h_{cm}},$$

де C_x і C_{cm} - відповідно концентрації аналізуємого і стандартного розчинів, моль/л; h_x і h_{cm} - відповідно висота полярографічної хвилі аналізуємого і стандартного розчинів, мм.

В методі додатків розраховують вміст речовини за рівнянням

$$C_x = \frac{C_{cm} \cdot V_{cm} \cdot h_x}{(h_{x+cm} - h_x) \cdot V_x} \quad \text{або} \quad m_x = \frac{C_{cm} \cdot V_{cm} \cdot h_x}{h_{x+cm} - h_x}, \quad \text{де } V_x \text{ і}$$

V_{cm} - відповідно об'єми аналізуємого і стандартного розчинів, мл; h_x і h_{x+cm} - висота полярографічної хвилі аналізуємого розчину і цього ж розчину з додаванням стандартного розчину, мм.

Метод градуйованого графіка ґрунтується на визначенні вмісту речовини за допомогою градуйованого графіка, що представляє залежність висоти полярографічної хвилі від концентрації стандартного розчину.

Амперометричне титрування – це різновид полярографічного аналізу. Метод базується на залежності дифузійного струму від концентрації речовини, яка приймає участь в електродному процесі і обумовлює дифузійний струм.

Якщо при полярографічному аналізі необхідно, щоб електродну реакцію давав йон, що визначається, то при амперометричному титруванні це не обов'язково. Достатньо, щоб на електроді окислювався або відновлювався один з учасників реакції, що протікає при титруванні. Точку кінця титрування знаходять по різкій зміні дифузійного струму, який проходить через розчин при постійній напрузі. Титрування припиняють, вимірюють об'єм титрованого розчину, який було витрачено на реакцію з речовиною, що визначається, і розраховують вміст речовини в аналізуємому розчині.

Лабораторна робота №30 **Потенціометричне визначення рН розчинів**

Визначення виконується методом іонометрії з використанням вимірювального мембранного електроду, оборотнього до іонів водню. Потенціометричне визначення рН розчинів має ряд переваг перед індикаторним: висока точність (0,01–0,04 одиниці рН), вимірюванню не заважає забарвлення розчинів, присутність окислювачів або відновників. В даній роботі для потенціометричного визначення рН розчинів використовується попереднє градуювання шкали іонометра в одиницях рН.

Реактиви: Стандартні буферні розчини з рН 1,68; 4,01; 9,18.

Методика виконання роботи

Збирають прилад для потенціометричного аналізу. Скляний електрод перед вимірюванням необхідно видержати не менше доби в дистильованій воді, а хлорсрібний електрод заповнити насиченим розчином калію хлориду.

Ручкою "Температура розчину" встановлюють на шкалі приладу величину температури буферних розчинів і вмикають іономер в режим вимірювання рХ (рН).

В потенціометричну комірку послідовно вводять буферний розчин з рН=1,68, потім рН=9,18 і кожний раз калібрують шкалу приладу. Ці операції повторюють декілька разів до тих пір, поки показники шкали не будуть відрізнятися від значення рН буферного розчину на величину $\pm 0,04$ одиниці. Після цього перевіряють шкалу приладу за буферним розчином з рН 4,01.

Після виконання градуювання шкали іономера починають вимірювати рН досліджуваних розчинів. Для цього в потенціометричну комірку поміщують досліджуваний розчин, вмикають іономер в режим вимірювання (рХ, рН) і по шкалі приладу визначають величину рН.

Задачі для самостійного розв'язування

1. Потенціал водневого електрода, зануреного в розчин CH_3COOH , виміряний відносно насиченого каломельного електрода при 298К дорівнює 0,528В.

Визначте концентрацію йонів H^+ в розчині і рН цього розчину.
 $\varphi_{нас.,кал.} = 0,2438В$.

- Через розчин Кобальт хлориду проходив струм силою 2,5А на протязі 40 хвилин. 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?
- Наважку сплаву масою 0,5000г розчинили в 100мл кислоти. 20мл цього розчину після відповідної обробки розбавили до 50мл і зняли полярограму, висота хвилі якої складала 30мм. Потім у цей же розчин додали 1мл стандартного розчину, що має концентрацію йонів Cd^{2+} 10мг/мл. Висота полярографічної хвилі при цьому складала 55мм. Визначте масову частку Кадмію в сплаві.
- Наважку сплаву кольорового металу масою 2,5000г розчинили і об'єм розчину довели до 50мл. Розрахуйте масову частку Плюмбуму в сплаві, якщо висота хвилі на його полярограмі дорівнює 6мм, а на полярограмі стандартного розчину, який вміщує 10^{-6} г/мл Плюмбуму, складає 8мм.
- Обчисліть час, необхідний для повного виділення Кадмію при електролізі 20мл 0,2н розчину $CdSO_4$ при силі струму 0,1А, якщо вихід Кадмію за струмом складає 93%. $M_{Cd} = 112,4$ г/моль.
- При титруванні 5мл розчину $NaCl$ 0,15н розчином $AgNO_3$ були отримані наступні результати

$V, мл$	10	15	17	19	19,5	19,9	20	20,1	20,5	22
$\varphi, В$	0,307	0,328	0,342	0,370	0,388	0,428	0,517	0,606	0,646	0,655

Визначте концентрацію $NaCl$ в розчині.

- Електрорушійна сила гальванічного елемента $Co / Co^{2+} // Cl^-, AgCl / Ag$ при $25^\circ C$ дорівнює 0,524В. $\varphi_{Cl^-, AgCl / Ag} = 0,22В$, $\varphi_{Co^{2+} / Co}^o = -0,28В$. Розрахуйте концентрацію йонів Co^{2+} у розчині.
- Електрорушійна сила гальванічної системи, що складається з насиченого каломельного (електрод порівняння) і срібного (індикаторний) електродів при $25^\circ C$ дорівнює 0,491В. Визначте концентрацію йонів Ag^+ у розчині.
 $\varphi_{нас.,кал.} = 0,2438В$; $\varphi_{Ag^+ / Ag}^o = 0,799В$.
- Визначте потенціал срібного електрода в розчині, насиченому відносно $AgBr$ з концентрацією йонів Br^- , що дорівнює 1моль/л. $DP_{AgBr} = 5,3 \cdot 10^{-13}$;
 $\varphi_{Ag^+ / Ag}^o = 0,799В$.
- Розрахуйте потенціал платинового електрода в розчині 1М кислоти, що вміщує 0,2М $Cr_2O_7^{2-}$ і 0,1М Cr^{3+} відносно стандартного водневого електрода і насиченого каломельного електрода. $\varphi_{нас.,кал.} = 0,2438В$; $\varphi_{Cr_2O_7^{2-} / 2Cr^{3+}}^o = 1,33В$.
- В розчин занурені два електроди: індикаторний – срібний і електрод порівняння – нормальний водневий. Обчисліть електрорушійну силу

гальванічного елемента, якщо концентрація йонів Ag^+ в розчині дорівнює 0,1 моль/л. $\varphi_{Ag^+/Ag}^o = 0,799V$.

12. Через розчин Нікол хлориду проходить струм силою 3,5А на протязі 40 хвилин. Обчисліть, скільки грамів твердої речовини і мілілітрів газу виділиться на електродах за нормальних умов? Вкажіть, які речовини виділятимуться на катоді та аноді? Напишіть електродні реакції.
13. При електролізі розчину $AgNO_3$ струмом силою 1,5А маса катода збільшилась на 4г. Визначте час перебігу електродної реакції при електролізі.
14. При проходженні через розчин струму силою 1,5А на протязі 30 хвилин на катоді виділилось 1,071г металу. Обчисліть атомну масу металу та визначте сам елемент.
15. Наважку цинкової руди масою 1,4000г перевели в розчин і повністю виділили з нього Цинк на катоді за 15 хвилин. Сила струму 1,0А. Розрахуйте масу Цинку та його масову частку у вигляді ZnO в руді.
16. Наважку срібного сплаву масою 2,1550г розчинили і після відповідної обробки довели об'єм розчину до 100мл. При потенціометричному титруванні 25мл цього розчину 0,105М розчином $NaCl$ отримали наступні результати

$V_{NaCl}, \text{мл}$	16,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5	21,0
$\varphi, \text{мВ}$	689	670	652	634	594	518	440	401	383

17. Побудуйте криву титрування, знайдіть об'єм Натрій хлориду, витрачений на титрування, обчисліть масову частку Аргентуму в сплаві.
18. Наважку бронзи масою 0,7500г розчинили, об'єм розчину довели до 200мл. Потім провели потенціометричне титрування 20мл розчину, який аналізується, розчином $Na_2S_2O_3$ з титром за Купрумом, що дорівнює 0,01664г/мл. Визначте масову частку Купруму в сплаві, якщо при потенціометричному титруванні отримали наступні дані

$V_{Na_2S_2O_3}, \text{мл}$	1,5	1,9	2,0	2,05	2,08	2,1	2,12	2,20
$\varphi, \text{мВ}$	475	445	424	405	382	305	186	162

19. Наважку сталі масою 1,0150г розчинили, після відповідної обробки об'єм розчину довели до 100мл. Потім 20мл розчину, який аналізується, відтитрували 0,0985н розчином солі Мора і отримали наступні дані

$V_{FeSO_4}, \text{мл}$	3,0	4,0	4,5	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	9,5	10,0	10,5
$\varphi, \text{мВ}$	930	920	700	520	500	480	460	440	420	360	300

Побудуйте криву потенціометричного титрування та розрахуйте масову частку Мангану і Ванадію в сталі, знаючи, що перший стрибок потенціалу на кривій титрування відповідає точці кінця титрування Мангану, а другий – сумі Мангану і Ванадію.

20. Наважку манганової руди масою 1,0000г розчинили і після відповідної обробки об'єм розчину довели до 100мл. Потім 25мл розчину, який аналізували, відтитрували розчином солі Мора з титром за Манганом, що дорівнює 0,002564г/мл і отримали наступні дані

$V_{FeSO_4}, \text{мл}$	7,0	8,0	9,0	10,0	10,5	11,0	11,5	12,0	13,0
$\varphi, \text{мВ}$	950	940	930	920	700	520	500	480	470

Розрахуйте масову частку Мангану в руді.

21. Наважку сплаву, що містить Ферум, масою 1,2000г розчинили, після відповідної обробки довели об'єм розчину до 50мл. 10мл цього розчину відтитрували 0,1н розчином $Ce(SO_4)_2$. Визначте масову частку Феруму в сплаві за результатами потенціометричного титрування.

$V_{Ce(SO_4)_2}, \text{мл}$	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0	26,0
$\varphi, \text{В}$	0,712	0,771	0,836	0,889	1,10	1,332	1,391	1,400

Тема «Хроматографічні методи аналізу»

Теоретичні основи методу

Хроматографія – це фізико-хімічний метод розділення та аналізу сумішей речовин сорбційними методами, оснований на розподіленні речовини між рухомою та нерухомою фазами. В якості нерухомої фази використовують або тверді речовини (сорбент) або плівку рідини на твердому носії. Кожна речовина суміші у фазі, контактуючи, то з нерухомою, то з рухомою фазою, проходить ряд актів сорбції-десорбції, переміщуючись в потоці. В залежності від спорідненості кожна речовина суміші знаходиться в сорбованому стані різний проміжок часу. Тому і швидкість переміщення буде різною.

За допомогою зміни рухомої фази, нерухомої фази та/або фактора, що визначає швидкість переміщення, була створена значна кількість хроматографічних методів аналізу, кожен з яких призначений для різних цілей та ідеально підходить для різних сумішей. Ось деякі з найпоширеніших форм хроматографії: газова, рідинна, тонкошарова, іонообмінна, осадова.

У газовій хроматографії необхідну суміш випаровують і переносять через нерухому фазу (зазвичай металеву або скляну розділову колонку) з інертним газом — переважно з азотом або гелієм. Більшим молекулам у суміші потрібно більше часу, щоб пройти через колонку й досягти детектора на дальньому кінці. Залежно від особливостей нерухомої фази газову хроматографію поділяють на газорідинну та газову адсорбційну хроматографію.

У рідинній хроматографії необхідну суміш розчиняють у рідині та пропускають через тверду нерухому фазу, яка зазвичай зроблена з силіки. Якщо нерухомою фазою є рідка, то це рідинно-рідинна хроматографія, яку часто називають розподільною хроматографією. Існує також кілька різновидів рідинної хроматографії залежно від відносної полярності рухомої та нерухомої фази (нормальна фаза та зворотна фаза) і від того, чи знаходиться рухома фаза під тиском (високоєфективна рідинна хроматографія).

У тонкошаровій хроматографії (ТШХ) нерухомою фазою — це тонкий шар твердого матеріалу, зазвичай на основі силіки, а рухома фаза — це рідина, в якій розчинена необхідна суміш. Тонкошарова хроматографія має перевагу хорошого фотографування, що спрощує оцифрування результатів.

Іонообмінна хроматографія, крім розміру або замість нього, розділяє компоненти суміші залежно від їхнього заряду. По суті, позитивно (катіони) або негативно (аніони) заряджені іони розділяються з використанням різних нерухомих фаз і рухливих фаз з різним рН.

Також існує осадова хроматографія, коли розділення компонентів суміші ґрунтується на різній розчинності осадів у рухомій фазі, і капілярна хроматографія, принцип виконання якої полягає в розділенні в плівці рідини або шарі сорбенту на внутрішній стінці трубки.

Хроматографію можна застосовувати як аналітичний інструмент, подаючи її вихідні дані в детектор, який зчитує вміст суміші. Її також можна використовувати як спосіб очищення, відокремлюючи компоненти суміші для застосування в інших експериментах або процедурах. Зазвичай в аналітичній хроматографії необхідна набагато менша кількість матеріалу, ніж у хроматографії, призначеній для очищення суміші або вилучення з неї певних компонентів.

Іоннообмінна хроматографія

Даний вид хроматографії оснований на стехіометричному обміні іонів, присутніх в розчині, на іони, які входять до складу іонітів.

Іоніти – це тверді речовини, практично не розчинні у воді та в органічних розчинниках, які містять функціональні групи, іони яких здатні до обміну.

В залежності від знаку іонів, що обмінюються, розрізняють катіоніти та аніоніти. Катіоніти містять кислотні групи різної сили: сульфогрупи, карбоксильні, оксифенільні. Аніоніти мають в своєму складі основні групи: аліфатичні або ароматичні аміногрупи різного ступеню заміщення.

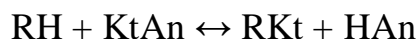
Іоніти можуть знаходитись в Н – формі, ОН-формі або в сольовій формі. Катіоніти у Н-формі здатні замінювати H^+ , аніоніти в ОН- формі здатні замінювати OH^- .

В залежності від сили кислотних і основних груп в іонітах розрізняють:

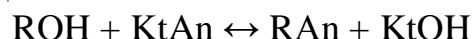
- катіоніти сильнокислотні ($R-SO_3H$) та слабкокислотні ($R-COOH$);
- аніоніти сильноосновні ($R-N(CH_3)_3OH$) та слабкоосновні ($R-NH_3OH$)

Процес іонного обміну проходить стехіометрично. В загальному вигляді:

- катіонообмінний процес:



- аніонообмінний процес:



Важлива кількісна характеристика іонітів – **обмінна ємність**. Повна обмінна ємність (ПОЄ) визначається кількістю еквівалентів іонів, що обмінюються одним грамом сухого іоніту. Чим більше ПОЄ, тим більшу пробу можна ввести в колонку з іонітом.

Проведення кількісного аналізу методом іонообмінної хроматографії складається з наступних етапів:

- 1) підготовка іоніту та заповнення колонки;
- 2) переведення іоніту в Н- або ОН – форму;
- 3) пропускання дослідної проби через колонку з катіонітом;

- 4) визначення методом кислотно-основного титрування концентрації кислоти або лугу, елююваних з колонки, які еквівалентні досліджуваним іонам.

Іонообміну хроматографію використовують для розділення фенолів, карбонових кислот, пуринових піримідинових та інших основ; для концентрування розчинів; для визначення масової частки солей в фармацевтичних препаратах (натрій хлориду, калій хлориду тощо). Іоніти використовують для деіонізації (знесолення) води.

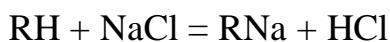
Лабораторна робота № 31

Визначення концентрації натрій хлориду методом іонообмінної хроматографії

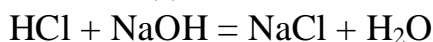
Мета: Оволодіти методикою іонообмінної хроматографії. Визначити вміст натрію хлориду в дослідному розчині.

Обладнання: хроматографічна колонка, катіоніт КУ-2 в Н-формі, стакани ($V=150\text{ см}^3$; 200 см^3), піпетка $V=10\text{ см}^3$, бюретка $V=25\text{ см}^3$. Розчини: натрію гідроксиду (титрант), досліджуваний розчин.

Методика роботи. При пропусканні дослідного розчину через сильнокислотний катіонообмінник в Н-формі в результаті реакції іонного обміну:



утворюється хлоридна кислота, вміст якої визначають титриметрично за реакцією кислотно-основної взаємодії:



План експерименту

1. *Переведення катіоніту в Н-форму.*

Для переведення катіоніту в Н-форму через колонку пропустити 200 см^3 2 М розчину HCl з швидкістю 1-2 краплі/с. Потім катіоніт відмити від надлишку кислоти $200 - 250\text{ см}^3$ дистильованою водою (швидкість пропускання 2-3 крапель за секунду). Періодично відбирати на годинникове скло кілька крапель розчину, що витікає з колонки, та перевіряти рН середовища за допомогою індикатора метилового оранжевого. Промивання проводити до отримання жовтого забарвлення індикатору. Над шаром катіоніту весь час повинна знаходитись рідина. У випадку утворення в колонці бульбашок повітря катіоніт слід розпушити скляною паличкою.

2. *Проведення іонного обміну.*

Дослідний розчин, вміщений в мірну колбу $V=100\text{ см}^3$, довести до мітки дистильованою водою, перемішати. Відібрати 10 см^3 цього розчину та пропустити через колонку зі швидкістю 1 крапля в секунду. Розчин, який витікає з колонки (елюат) зібрати в конічну колбу ($V=250\text{ см}^3$). Для повного вимивання кислоти, що виділяється (рН перевіряють за метилоранжем) через колонку пропускають $60 - 100\text{ см}^3$ дистильованої води по $10 - 15\text{ см}^3$, ретельно збираючи елюат в ту ж конічну колбу.

3. *Титриметричне визначення кислоти.*

Отриманий розчин відтитрувати розчином гідроксиду натрію до переходу рожевого забарвлення до жовтого. Розрахувати вміст натрію хлориду, що еквівалентний вмісту хлоридної кислоти.

Контрольні питання

1. Класифікація хроматографічних методів аналізу.
2. Характеристика хроматографічних методів аналізу.
3. Сутність іонного обміну. Характеристика іонітів.
4. Техніка виконання іонообмінної хроматографії.

Тема «Статистична обробка результатів аналізу»

Статистика — наука збору, представлення, аналізу і розумної інтерпретації даних. Статистика являє собою строгий науковий метод, що дозволяє зрозуміти дані, дійти до їх суті.

Для обробки невеликого числа вимірювань вибірки ($n < 20$) в хімічному аналізі використовують розподіл Ст'юдента, у якому передбачається більша ймовірність появи великих похибок, а малих — менша у порівнянні з нормальним розподілом. При обробці даних хімічного аналізу обчислюють такі основні характеристики вибірки: середнє (математичне очікування), дисперсію, стандартне відхилення, довірчий інтервал.

Середнє \bar{x} для вибірки обчислюють за формулою:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n},$$

де x_i — одиничний результат серії (варіанта);

n — число варіант.

Потім розраховують дисперсію вибірки V , яка характеризує розсіювання результатів відносно середнього:

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}.$$

та стандартне відхилення s , яке є квадратним коренем з дисперсії і має розмірність вимірюваної величини:

$$s = \sqrt{V} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}.$$

Довірчий інтервал δ , в який із заданою ймовірністю потрапляє результат хімічного аналізу, обчислюють за формулою:

$$\delta = \frac{s \cdot t_{p,f}}{\sqrt{n}},$$

$t_{p,f}$ — коефіцієнт Стюдента;

f — число ступенів свободи, $f = n - 1$.

Розрахунок результатів здійснюють із застосуванням пакету прикладних програм Statistica 13 (for Windows, «StatSoft», США), Microsoft Excel 2003 (for Windows XP).

Таблиця 5

Границі інтегрування для розподілення в залежності від імовірності P і ступеня свободи f

f	$P= 0,50$	0,75	0,90	0,95	0,98	0,99
1	1,00	2,41	6,31	12,7	31,82	63,7
2	0,816	1,60	2,92	4,30	6,97	9,92
3	0,765	1,42	2,35	3,18	4,54	5,84
4	0,741	1,34	2,13	2,78	3,75	4,60
5	0,727	1,30	2,01	2,57	3,37	4,03
6	0,718	1,27	1,94	2,45	3,14	3,71
7	0,711	1,25	1,89	2,36	3,00	3,50
8	0,706	1,24	1,86	2,31	2,90	3,36
9	0,703	1,23	1,83	2,26	2,82	3,25
10	0,700	1,22	1,81	2,23	2,76	3,17

Оцінка сумнівних результатів. Q-тест.

Для того, щоб визначити, чи слід відкинути сумнівні результати при $3 < n < 10$, використовують Q-тест. Для цього розміщують результати в порядку наростання їх величини (X_1, X_2, \dots, X_n). Тоді перевіряють найменше значення величини (X_1):

$$Q = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1}$$

Після цього перевіряють найбільше значення величини (X_n):

$$Q = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1}$$

Для найменшого та найбільшого значення порівнюють отримані значення Q із $Q_{\text{табл.}}$ (див. додаток). Якщо розраховане значення Q рівне або більше $Q_{\text{табл.}}$ сумнівний результат не беруть до уваги.

Таблиця 6

Числові значення для $Q(P, n)$

n	$P = 0,90$	$P = 0,95$	$P = 0,99$
3	0,89	0,94	0,99
4	0,68	0,77	0,89
5	0,56	0,64	0,76
6	0,48	0,56	0,70
7	0,43	0,51	0,64
8	0,40	0,48	0,58

9	0,44	0,51	0,48
10	0,441	0,60	0,57

Підсумкові тестові завдання з дисципліни

1. Для вибору аналітичної довжини хвилі при фотометричних вимірюваннях попередньо будують криву світлопоглинання, яка являє собою:
 1. графік залежності оптичної густини розчину від довжини хвилі падаючого світла;
 2. графік залежності оптичної густини розчину від концентрації забарвленого розчину;
 3. графік залежності інтенсивності світлового потоку від товщини поглинаючого шару;
 4. графік залежності оптичної густини розчину від товщини поглинаючого шару;
 5. графік залежності інтенсивності забарвлення від концентрації розчину.
2. Для взяття наважки при приготуванні вторинних стандартних розчинів використовують технохімічні терези. Укажіть точність зважування на технохімічних терезах:
 1. 0,01 г
 2. 0,0001 г
 3. 0,1 г
 4. 0,001 г
 5. 0,002 г
3. Оберіть доречний методичний прийом виконання титрування для випадку, коли досліджувана речовина реагує з титрантом стехіометрично, але повільно:
 1. спосіб зворотного титрування
 2. титрування за заміщенням
 3. спосіб прямого титрування
 4. титрування з інструментальною фіксацією точки еквівалентності
 5. метод окремих наважок
4. У титриметричному аналізі використовують різні способи титрування. Якщо є можливість вибору, то яким способом слід скористатись, щоб одержати точніший результат?
 1. пряме титрування
 2. зворотне титрування
 3. замісникове титрування
 4. реверсійне титрування
 5. комбіноване титрування
5. Які стандартні розчини (титранти) використовують у методі кислотно-основного титрування?
 1. NaOH, HCl
 2. AgNO₃, BaCl₂

3. NaNO_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
4. KI , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
5. KI , KMnO_4
5. Приготували 0,1 моль/л розчин хлоридної кислоти. Укажіть стандартну речовину для стандартизації цього розчину:
 1. натрій карбонат
 2. амоній гідроксид
 3. оксалатна кислота
 4. натрій хлорид
 5. цинк сульфат
6. Титрантами методу нейтралізації є стандартні розчини кислот і лугів, які є вторинними стандартними розчинами. Оберіть речовину, за якою стандартизують розчин хлоридної кислоти:
 1. Na_2CO_3
 2. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 3. HNO_3
 4. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
 3. CaCO_3
7. У контрольно-аналітичній лабораторії хіміку необхідно провести стандартизацію розчину натрій гідроксиду. Який первинний стандартний розчин він може для цього використати?
 1. оксалатної кислоти
 2. ацетатної кислоти
 3. хлоридної кислоти
 4. натрій тетраборату
 5. натрій хлориду
8. Для кількісного визначення натрій карбонату в препараті методом кислотно-основного титрування застосовують індикатор:
 1. метиловий оранжевий
 2. мурексид
 3. метиленовий синій
 4. дифеніламін
 5. фероїн
9. Досліджувана проба містить натрій гідрогенкарбонат і натрій хлорид. Запропонуйте титриметричний метод кількісного визначення натрій гідрогенкарбонату:
 1. кислотно-основне титрування
 2. дихроматометрія
 3. цериметрія
 4. трилонометрія
 5. йодометрія
10. Кількісне визначення карбонатів і гідрогенкарбонатів проводять таким методом:
 1. пряма ацидиметрія

2. зворотна ацидиметрія
 3. пряма алкаліметрія
 4. зворотна алкаліметрія
 5. комплексонометрія
11. Оберіть індикатори для ацидиметричного визначення речовин у суміші NaOH та Na₂CO₃:
1. фенолфталеїн, метиловий оранжевий
 2. калій хромат, залізоамонійний галун
 3. еозин, флуоресцеїн
 4. дифенілкарбазон, дифенлікарбазид
 5. тропеолін 00, метиленовий синій
12. Кількісний вміст КОН та K₂CO₃ у суміші можна визначити методом:
1. пряме кислотно-основне титрування з двома індикаторами
 2. зворотне кислотно-основне титрування
 3. замісникове кислотно-основне титрування
 4. не можна відтитрувати
 5. пряме кислотно-основне титрування з фенолфталеїном
13. При титруванні в неводних середовищах як титранти використовують:
1. перхлоратну кислоту та натрій етанолат
 2. нітратну кислоту та натрій гідроксид
 3. сульфатну кислоту та барій гідроксид
 4. хлоридну кислоту та калій етанолат
 5. перхлоратну кислоту та барій гідроксид
14. Приготували 0,1 моль/л розчин аргентум нітрату. Укажіть речовину-стандарт для стандартизації цього розчину:
1. калій хлорид
 2. оксалатна кислота
 3. натрій тетраборат
 4. натрій гідроксид
 5. натрій бензоат
15. Який аналітичний ефект спостерігають при фіксуванні кінцевої точки титрування у методі Мора?
1. утворення осаду цегляно-червоного кольору
 2. забарвлення розчину у червоний колір
 3. забарвлення розчину у жовтий колір
 4. утворення осаду білого кольору
 5. утворення осаду жовтого кольору
16. Який індикатор застосовують в методі Фаянса–Ходакова при визначенні натрій йодиду?
1. еозин
 2. калій хромат
 3. метиловий оранжевий
 4. дифенілкарбазон
 5. залізо-амонійний галун

17. Які робочі розчини (титранти) використовують у методі осаджувального титрування, що називають методом Фольгарда?
1. AgNO_3 і NH_4SCN
 2. KMnO_4 і KBrO_3
 3. H_2SO_4 і NaOH
 4. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і I_2
 5. HClO_4 і KOH
18. Який стандартний розчин (титрант) використовують у методі Фольгарда за способом прямого титрування?
1. амоній роданіду
 2. натрій хлориду
 3. аргентум нітрату
 4. калій хромату
 5. калій дихромату
19. Для визначення масової частки натрій хлориду використовують метод Фольгарда. Назвіть титрант методу:
1. амоній тіоціанат
 2. меркурій (I) нітрат
 3. натрій тетраборат
 4. меркурій (II) нітрат
 5. натрій гідроксид
20. В методі тіоціанатометрії використовують вторинний стандартний розчин калій тіоціанату, який стандартизують за стандартним розчином:
1. аргентум нітрату
 2. хлоридної кислоти
 3. сульфатної кислоти
 4. ферум (II) сульфату
 5. купрум (II) нітрату
21. Визначення солей аргентуму титруванням амоній тіоціанатом проводять у присутності індикатора:
1. $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$
 2. FeSO_4
 3. FeCl_2
 4. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
 5. NH_4SCN
22. Який аналітичний ефект спостерігають при фіксуванні кінцевої точки титрування у методі Фольгарда?
1. забарвлення розчину у червоний колір
 2. утворення осаду бурого кольору
 3. утворення осаду червоного кольору
 4. забарвлення розчину у жовтий колір
 5. утворення осаду жовтого кольору
23. Який індикатор використовують для визначення кінцевої точки титрування в меркуриметрії?
1. тіоціанатний комплекс феруму (III)

2. флуоресцеїн
 3. еозин
 4. мурексид
 5. калій хромат
24. При проведенні титриметричного визначення речовин методом меркуриметричного титрування як індикатор можна використовувати:
1. дифенілкарбазид
 2. калій хромат
 3. еріохром чорний Т
 4. крохмаль
 5. тропеолін 00
25. При приготуванні титранту методу меркуриметрії – розчину солі ртуті (II) – для пригнічення її гідролізу додають таку кислоту:
1. нітратна
 2. хлоридна
 3. фосфатна
 4. сульфатна
 5. ацетатна
26. Для стандартизації титрованого розчину трилону Б використовують стандартний розчин:
1. цинк сульфату
 2. натрій тетраборату
 3. натрій хлориду
 4. калій дихромату
 5. оксалатної кислоти
27. Кількісне визначення солей цинку проводять методом трилонометрії. Який індикатор використовують з цією метою?
1. еріохром чорний Т
 2. фенолфталеїн
 3. метиловий чорний
 4. калій дихромат
 5. тимоловий синій
28. При визначенні загальної твердості води лаборант застосовує індикатор еріохром чорний Т. Яким методом проводилося визначення?
1. комплексонометрія
 2. аргентометрія
 3. перманганатометрія
 4. броматометрія
 5. хроматометрія
29. На аналіз взято розчин цинк сульфату. Запропонуйте титриметричний метод для кількісного визначення $ZnSO_4$ в розчині:
1. комплексонометрія
 2. перманганатометрія
 3. йодометрія

4. аргентометрія
 5. меркурометрія
30. Які катіони можна визначити комплексонометрично в кислому середовищі?
1. Fe^{3+}
 2. Cu^{2+}
 3. Ni^{2+}
 4. Mg^{2+}
 5. Al^{3+}
31. Розчин, що містить катіони кальцію та магнію, титрують розчином трилону Б. У якому середовищі проводять комплексонометричне титрування цих катіонів?
1. в середовищі амоніачного буферного розчину
 2. в середовищі форміатного буферного розчину
 3. в нейтральному середовищі
 4. в кислому середовищі
 5. в середовищі ацетатного буферного розчину
32. Яку сполуку додають при визначенні катіонів кальцію з індикатором мурексидом для створення $\text{pH} > 12$?
1. натрій гідроксид
 2. ацетатний буферний розчин
 3. уротропін
 4. амоніачний буферний розчин
 5. амоній гідроксид
33. Укажіть умови (середовище, t) перебігу реакції при стандартизації розчину калій перманганату за розчином натрій оксалату:
1. кислотне, нагрівання
 2. нейтральне, нагрівання
 3. лужне, нагрівання
 4. кислотне, охолодження
 5. нейтральне, охолодження
34. Перманганатометричне титрування гідроген пероксиду проводять у середовищі:
1. сульфатної кислоти
 2. лужному
 3. нітратної кислоти
 4. хлоридної кислоти
 5. спиртовому
35. Кількісне визначення гідроген пероксиду проводять титриметричним методом:
1. перманганатометрії
 2. меркурометрії
 3. меркуриметрії

4. аргентометрії
5. алкаліметрії
36. Вкажіть стандартні розчини, які використовують в перманганатометрії для визначення окисників методом титрування за залишком:
 1. калій перманганат, ферум (II) сульфат
 2. калій дихромат, натрій тіосульфат
 3. калій бромат, натрій тіосульфат
 4. калій йодат, натрій тіосульфат
 5. церій (IV) сульфат, ферум (II) сульфат
37. Укажіть стандартний розчин (титрант) для йодометричного визначення окисників:
 1. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 2. KMnO_4
 3. I_2
 4. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
 5. KBrO_3
38. Для визначення вмісту купрум (II) сульфату застосували метод йодометричного титрування. Титрантом метода є:
 1. розчин натрій тіосульфату
 2. розчин калій гідроксиду
 3. розчин йоду в розчині калій йодиду
 4. розчин калій перйодату
 5. розчин калій перманганату
39. Для стандартизації розчину натрій тіосульфату використовують розчин калій дихромату. При цьому проводять:
 1. титрування замісника
 2. пряме титрування в лужному середовищі
 3. пряме титрування в сильноокислому середовищі
 4. зворотне титрування в кислому середовищі
 5. зворотне титрування в лужному середовищі
40. Укажіть титрант при йодометричному визначенні відновників:
 1. розчин йоду в KI
 2. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 3. розчин йоду спиртовий
 4. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
 5. $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
41. Укажіть стандартний розчин йодометричного визначення відновників (пряме титрування):
 1. розчин I_2
 2. розчин KMnO_4
 3. розчин $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 4. розчин $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
 5. розчин KI
42. При визначенні окисників методом йодометрії кінцеву точку титрування з індикатором крохмалем визначають за:

1. зникненням синього забарвлення розчину
 2. зникненням червоного забарвлення розчину
 3. появою синього забарвлення розчину
 4. появою малинового забарвлення розчину
 5. появою червоного забарвлення розчину
43. Оберіть метод кількісного визначення гідроген пероксиду у присутності консервантів:
1. йодометрія
 2. перманганатометрія
 3. дихроматометрія
 4. цериметрія
 5. броматометрія
44. Які реакції використовують в методах перманганатометрії, дихроматометрії, йодометрії?
1. окисно-відновні
 2. нейтралізації
 3. осадження
 4. комплексоутворення
 5. гідролізу
45. В якому методі окисно-відновного титрування для фіксування кінцевої точки титрування використовують зовнішні індикатори:
1. нітритометрія
 2. цериметрія
 3. перманганатометрія
 4. йодометрія
 5. броматометрія
46. В якому з титриметричних методів аналізу використовують зовнішні і внутрішні індикатори?
1. нітритометрія
 2. комплексонометрія
 3. аргентометрія
 4. перманганатометрія
 5. алкаліметрія
47. Який метод ґрунтується на функціональній залежності між концентрацією досліджуваного компонента і величиною електродного потенціалу?
1. потенціометрія
 2. кондуктометрія
 3. атомно-абсорбційна спектроскопія
 4. амперометрія
 5. електрофорез
48. Для кількісного визначення ферум (II) сульфату методом потенціометричного титрування як індикаторний електрод застосовують:
1. платиновий
 2. хлорсрібний
 3. хінгідронний

4. сурм'яний
 5. скляний
49. Концентрацію ацетатної кислоти в розчині визначають методом потенціометричного титрування. Оберіть індикаторний електрод:
1. скляний
 2. каломельний
 3. цинковий
 4. хлорсрібний
 5. ртутний
50. Робочі розчини речовин вторинних стандартів готують:
1. за точною наважкою
 2. за «грубою» наважкою
 3. з фіксаналів
 4. шляхом розбавлення вихідних стандартних розчинів
 5. за точним об'ємом

**ПИТАННЯ ДО ЕКЗАМЕНУ (ЗАЛІКУ)
З КУРСУ “АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ” (кількісний аналіз)**

1. Предмет, задачі і методи кількісного аналізу.
2. Гравіметричний аналіз. Методи вагового аналізу. Суть та можливості методу. Основні операції. Розрахунки в гравіметрії.
3. Титрометричний аналіз. Методи об'ємного аналізу. Загальні прийоми титрування.
4. Способи вираження концентрації розчинів. Титр, титр за визначуваною речовиною.
5. Робочі розчини. Способи приготування.
6. Методики титрування і обчислення за результатами титрування. Закон еквівалентів.
7. Основи кислотно-основного методу титрування. Розрахунки за результатами титрування.
8. Кількісне визначення кислот.
9. Кількісне визначення лугів.
10. Кількісне визначення солей, розчини яких унаслідок гідролізу мають кислотну або лужну реакцію.
11. Теорія індикаторів. Інтервал переходу індикаторів. Показник переходу індикатора pK , показник титрування pT .
12. Криві титрування. Вибір індикатора для різних випадків титрування: сильна кислота і сильна основа, слабка основа і сильна кислота.
13. Індикаторні похибки. Застосування кислотно-основного титрування.
14. Загальна характеристика окислювально-відновних методів. Редокс-потенціал. Вплив концентрації і середовища на його значення. Константа рівноваги редокс-реакцій.
15. Перманганатометрія. Суть та можливості методу. Робочі розчини.
16. Кількісне визначення відновників.
17. Йодометрія. Суть та можливості методу. Робочі розчини.
18. Кількісне визначення окисників.
19. Теоретичні основи методів осадження, їх класифікація. Суть та можливості методу. Індикатори методів осадження.
20. Аргентометрія. Суть методу. Можливості методу.
21. Комплексометрія. Суть та можливості методу.
22. Комплексонометрія. Практичне застосування.
23. Загальна характеристика інструментальних методів, їх класифікація.
24. Оптичні методи аналізу. Фотоелектроколориметрія.
25. Електрохімічні методи аналізу. Потенціометрія.
26. Хроматографічні методи аналізу. Іонообмінна хроматографія.

Рекомендована література

1. Циганок Л.П., Бубель Т.О., Вишнікін А.Б., Вашкевич О.Ю. Аналітична хімія. Хімічні методи аналізу: [навчально-методичний посібник] / під ред. Л.П. Циганок. – Д.: ДНУ імені О. Гончара, 2014. – 252 с.
2. Алемасова А.С., Зайцев В.М. та ін. Аналітична хімія. Підручник для вищих навчальних закладів. – Донецьк: Ноулідж, 2010. – 417 с.
3. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Кількісний аналіз:[навчально-методичний посібник] / А.С. Сегеда, Р.Л. Галаган. – К.: ЦУЛ. – 2002. – 604 с.
4. Сегеда А.С. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії. Кількісний аналіз/ А.С. Сегеда . – К.: ЦУЛ., Фітосоціоцентр, 2002. – 491 с.
5. Луцевич Д.Д. Аналітична хімія: [підручник] / Д.Д. Луцевич, А.С. Мороз, О.В. Грибальська. – 2-е вид., перероб. і доп. – К.: Медицина. – Ч. 1.–2009. – 416 с.
6. Масленко С.Н., Величко В.В., Великонська Н.М., Перескока В.В. Аналітична хімія і методи аналізу: Навч. посібник. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2011. – 162 с.
7. Федущак Н.К., Калібабчук В.О. та ін. Аналітична хімія. Основи теорії і практика. – Вінниця: Нова книга, 2012. – 640 с.
8. Болотов В.В. та ін. Аналітична хімія: [навчально-методичний посібник] / під ред. В.В. Болотова. – Х.: В-во НФаУ «Оригінал» . – 2004. – 480 с.
9. Супрунович В.І. Аналітична хімія в аналізі технологічних та природних об'єктів: навчальний посібник / В.І. Супрунович, І.Л. Плаксієнко, Н.Г. Федорова, Ю.І. Шевченко. Д.: УДХТУ, 2003. 152 с.
10. Худоярова О.С., Гордієнко О.А., Сидорук Т.І. та ін. Модифікація поверхні сумішних сорбентів сульфід-іонами для очищення гальванічних промивних вод процесу міднення. Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. 2020, № 2(19), С. 36–46.
11. Ранський А.П., Худоярова О.С., Гордієнко О. А. та ін. Регенерація смеси сорбентів после очистки оборотных вод производства безалкогольных напитков. *Хімія і технологія води*. 2019, 41 (5), С. 537-544.
12. Khudoyarova Olga, Gordienko Olga, Sydoruk Tetiana, Titov Taras, Ranskiy Anatoliy. Surface modification of mixed sorbents with sulfide ions for purification of galvanic wash water of copper plating process. Proceedings of the NTUU “Igor Sikorsky KPI”. Series: Chemical engineering, ecology and resource saving. – 2020, № 2. – P. – 36-46.
13. Khudoyarova Olga, Gordienko Olga, Blazhko Alina, Sydoruk Tetiana, Ranskiy Anatoliy. Desulfurization of industrial water-alkaline solutions and receiving new plastic oils. *Journal of Ecological Engineering*, 6, – 2020. – P. 61–66.
14. Худоярова О.С., Гордієнко О.А., Тітов Т.С., Ранський А.П., Крикливий Р.Д. Знесірчення промислових сульфідно-лужних розчинів сумішевими сорбентами. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. 2020. № 1 (148). С. 13–22.
15. Khudoyarova O. S., Ranskiy A. P., Gordienko O. A. Technology of complex sorption treatment of industrial wastewater from sulphide and copper(II)-ione. *Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technical News*. Vol. 30, № 2. 2021, P. 18–26.
16. Худоярова О.С. Комплексне сорбційне очищення промислових стічних вод від сульфід-та купрум(II)-іонів: дис.... к.т.н. – спец. 05.17.21. – технологія водоочищення: Вінниця, ВДПУ, 2021. – 170 с.