

Міністерство освіти і науки України

Національний університет «Полтавська політехніка
імені Юрія Кондратюка»

Кафедра хімії та фізики

**КУРС ЛЕКЦІЙ З ДИСЦИПЛІНИ «АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ»
ДЛЯ СТУДЕНТІВ СПЕЦІАЛЬНОСТІ 101 «ЕКОЛОГІЯ»**



Полтава 2021

УДК 543.061/.062
Кур 93

Рецензенти:

Сененко Н.Б., доцент кафедри хімії та фізики, кандидат фізико-математичних наук, Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»;

Ілляш О.Е., доцент кафедри прикладної екології та природокористування, кандидат технічних наук, Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка».

Рекомендовано до друку науково-методичною радою Національного університету «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка».

Протокол № ____ від _____ 2021 р.

Курс лекцій з дисципліни «Аналітична хімія» для студентів спеціальності 101 «Екологія» / уклад. Н.В. Бунякіна. – Полтава: Національний університет імені Юрія Кондратюка», 2021. – 85 с.: іл.

У курсі лекцій викладено основні теоретичні питання якісного й кількісного аналізу, хімічні та фізико-хімічні методи аналізу. Кожний розділ завершується контрольними питаннями.

Курс лекцій з дисципліни «Аналітична хімія» призначено для студентів спеціальності 101 «Екологія».

© Бунякіна Н.В., 2021

22.01.02.06

Програма навчальної дисципліни

Вступ.

Хімічний аналіз. Аналітична хімія, її предмет і задачі. Значення аналітичної хімії. Якісний і кількісний аналіз. Основні види аналізу на сучасному етапі розвитку.

Змістовий модуль 1. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ.

Тема 1. Якісний аналіз.

1.1. Основні поняття якісного аналізу.

Поняття про якісні аналітичні реакції. Поняття про реактив. Класифікація реактивів за чистотою. Групові, специфічні й селективні реактиви. Аналітичні ознаки наявності іонів у досліджуваній речовині. Аналітична класифікація катіонів: сульфідний і кислотно-лужний методи. Аналітична класифікація аніонів. **2 год.**

1.2. Реакції, які використовують у якісному аналізі.

Класифікація якісних аналітичних реакцій. Загальні й окремі якісні аналітичні реакції. Реакції виявлення і реакції розділення. Умови проведення якісних аналітичних реакцій. Вплив рН на проходження якісних аналітичних реакцій. Визначення рН. Регулювання рН. Поняття про буферні розчини. Ацетатний буферний розчин. Амонійно-аміачний буферний розчин. Буферна дія розчинів. Вплив концентрації, температури, каталізаторів, домішок на проходження якісної аналітичної реакції. Усунення впливу домішок маскуванням. Демаскування.

1.3. Методи якісного аналізу.

Фізичні та хімічні методи аналізу, їх недоліки й переваги. Макро-, напівмікро-, мікро- й ультрамікрометоди. Аналіз «сухим» шляхом. Аналіз «мокрим» шляхом. Дробний і систематичний хід аналізу.

Змістовий модуль 2. КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ.

Тема 2. Вступ до кількісного аналізу.

Задачі кількісного аналізу. Методи кількісного аналізу. Хімічні методи: гравіметричний, об'ємний (титриметричний, газовий). Фізичні і фізико-хімічні методи, їх відмінності від хімічних методів. Підготовка речовини до аналізу. Відбір середньої проби. Підготовка речовини до зважування. Очищення і висушування. Зважування. Аналітичні ваги. Важки. Правила роботи з аналітичними вагами. Приготування розчину для аналізу. Запис результатів аналізу. Похибки у кількісному аналізі: систематичні, грубі, випадкові. Ведення лабораторного журналу. Абсолютна і відносна похибки.

Тема 3. Титриметричний аналіз.

3.1. Загальна характеристика титриметричного аналізу.

Основні поняття у титриметричному аналізі. Класифікація методів титриметричного аналізу. Посуд для вимірювання об'ємів розчинів.

Підготовка мірного посуду до аналізу. Правила роботи з мірним посудом. Приготування розчину реагенту. Приготування розчину досліджуваної речовини. Титрування. Загальні прийоми титрування. Обчислення вмісту досліджуваної речовини.

3.2. Методи нейтралізації (кисотно-основного титрування).

Характеристика методу. Точка еквівалентності і точка нейтральності. Кисотно-основні індикатори. Вимоги до індикаторів. Іонно-хромовна теорія індикаторів. Інтервал переходу індикатору. Фіксування зміни забарвлення індикатора. Вибір індикатору за кривими титрування. Крива титрування сильної кислоти сильною основою. Крива титрування слабкої кислоти сильною основою. Крива титрування слабкої основи сильною кислотою. Титрування багатоосновних кислот. Індикаторні помилки титрування: воднева, гідроксильна, кислотна, основна.

3.3. Методи окиснення-відновлення.

Загальна характеристика. Класифікація методів. Методи фіксування точки еквівалентності. Окисно-відновні індикатори, вимоги до них. Інтервал дії окисно-відновного індикатора. Дифеніламін. Крива титрування розчину FeSO_4 розчином KMnO_4 . Стрибок редокс-потенціалу на кривій титрування. Перманганатометрія. Титрування розчином калій перманганату у кислому, нейтральному і слабколужному середовищі. Йодометрія. Дійод як окисник. Натрій тіосульфат як відновник.

3.4. Методи осадження і комплексоутворення.

Загальна характеристика методів. Класифікація методів осадження. Прийоми прямого і зворотного титрування. Осаджувальні, металохромні, адсорбційні індикатори. Аргентометрія. Метод Гей-Люсака. Метод Мора. Обмеження методу Мора. Метод Фаянса. Метод Фольгарда. Комплексонометрія. Комплексонометричні індикатори. Трилон Б, його взаємодія з катіонами металів. Застосування буферних розчинів. Установлення точки еквівалентності. Метал-індикатори. Прийоми комплексонометричного титрування. Пряме титрування. Зворотне титрування на прикладі визначення катіонів Al^{3+} . Титрування замісника. Комплексонометрія магнію. Кисотно-основне титрування.

Тема 4. Гравіметричний аналіз.

Характеристика і класифікація гравіметричного аналізу. Методи виділення й осадження. Осаджувана і вагова форма. Методи відгонки: прямі й непрямі. Переваги і недоліки гравіметричного аналізу. Процес осадження осаду. Схема утворення кристалічного осаду. Вимоги до осадів. Забруднення осадів. Співосадження. Одержання незабруднених осадів. Оптимальні умови осадження кристалічних і аморфних осадів. Створення умов для повного осадження. Підвищення специфічності реакцій. Підвищення точності гравіметричного аналізу. Техніка гравіметричного аналізу.

Тема 5. Фізичні та фізико-хімічні методи аналізу.

Загальна характеристика фізичних і фізико-хімічних методів, їх чутливість і точність. Електрохімічні, спектральні, хроматографічні, радіофізичні, мас-спектрометричні, радіометричні методи. Фотоколориметрія. Закон світлопоглинання (закон Ламберта – Бугера – Бера). Відхилення від закону і його причини. Визначення інтенсивності забарвлення розчину. Візуальні й інструментальні методи. Метод калібрувального графіка.

Список рекомендованої літератури

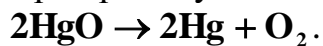
1. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика). Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. Москва : Высш. шк., 2003. 615 с.
2. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика). Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. Москва : Высш. шк., 2003. 559 с.
3. Бунякіна Н. В., Стороженко Д. О., Іваницька І. О. Лабораторний практикум з аналітичної хімії: навч.-метод. посіб. Полтава : ПолтНТУ, 2013. 218 с.

Вступ

1. Хімічний аналіз.
2. Аналітична хімія, її предмет і задачі.
3. Якісний і кількісний аналіз.

1. Хімічний аналіз

Для встановлення хімічного складу речовин потрібно визначити, які хімічні елементи, групи атомів, іони або молекули їх утворюють. Наприклад, хімічний склад гідраргірум оксиду можна визначити шляхом прожарювання його у пробірці з тугоплавкого скла. При цьому оксид розкладається



Звідси можна зробити висновок, що до складу **HgO** входять атоми **Hg** і атоми **O**.

Ртуть можна виявити за утворенням на стінках пробірки її сріблястих крапель, кисень – за загоранням тліючої дерев'яної скалки, що спалахує в атмосфері кисню.

Кількість ртуті, що утворилася, визначають зважуванням спочатку наважки **HgO**, а потім наважки ртуті. Кількість кисню визначають вимірюванням його об'єму.

Метод дослідження, який ґрунтується на розкладанні речовини на більш прості складові частини, називається хімічним аналізом.

Але не завжди для встановлення складу речовини її потрібно розкладати. Так, за густиною розчину хлоридної кислоти можна встановити концентрацію **HCl**, тобто його кількість; вимірявши електропровідність вапняної води, встановлюють вміст у ній **Ca(OH)₂**; наявність подвійних зв'язків в органічних сполуках виявляють за взаємодією з бромною водою або за реакцією Вагнера (з водним розчином **KMnO₄**); порівнюючи інтенсивність забарвлення розчину **Fe(SCN)₃** з інтенсивністю забарвлених еталонних розчинів (уміст **Fe³⁺** відомий), визначають уміст **Fe³⁺** у досліджуваному розчині.

Отже, для дослідження речовини використовують різні методи визначення її складу і будови. Тому більш точне визначення хімічного аналізу наступне: *метод дослідження, за допомогою якого можна встановити якісний і кількісний склад речовини, називають хімічним аналізом.*

2. Аналітична хімія, її предмет і задачі

Науку про методи хімічного аналізу називають *аналітичною хімією*.

Предметом аналітичної хімії як науки є теорія і практика хімічного аналізу.

Задачі аналітичної хімії:

- 1) розвивати теорію хімічних і фізико-хімічних методів аналізу, розробляти й удосконалювати прийоми та методи дослідження;
- 2) розробляти методи розділення речовин і методи концентрування мікродомішок;
- 3) удосконалювати й створювати методи аналізу природних речовин, об'єктів навколишнього середовища та технічних матеріалів;
- 4) забезпечувати хіміко-аналітичний контроль у процесі проведення різних науково-дослідницьких робіт у галузі хімії та суміжних галузей науки, промисловості, техніки;
- 5) підтримувати хіміко-технологічні та фізико-хімічні процеси виробництва на заданому оптимальному рівні на основі систематичного хіміко-аналітичного контролю.

У широкому розумінні *аналітична хімія – це наука не тільки про якісні та кількісні методи визначення елементарного і молекулярного складу речовин, але й наука про методи хіміко-аналітичного контролю фізико-хімічних та хіміко-технологічних процесів.*

Основоположником аналітичної хімії можна вважати англійського ученого Роберта Бойля, котрий увів терміни «аналіз» (розклад) й «індикатор», запропонував перші індикатори для оцінювання середовища, сконструював ареометр (прилад для вимірювання густини рідин), розробив перший градуйований посуд та деякі якісні реакції.

Протягом XVIII – XIX ст. розвитку аналітичної хімії сприяли французькі хіміки А. Л. Лавуазьє, Ж. Л. Гей-Люсак, шведський хімік Я. Берцеліус, німецькі Ф. Мор, Г. Р. Кірхгоф та ін. Аналітична хімія як самостійна наука сформувалася у середині XIX сторіччя.

На сучасному етапі аналітична хімія розвивається в єдиному комплексі з іншими природничими науками, такими як геохімія, геологія, мінералогія, фізика, біологія, агрохімія, екологія, медицина. Аналітична хімія не тільки використовує досягнення інших наук, розробляючи і застосовуючи нові методи, але й активно реагує на потреби промисловості й інших галузей науки. Наприклад, широке використання хімічних препаратів для сільського господарства вимагає розроблення простих та експресних методів їх виявлення в об'єктах довкілля.

3. Якісний і кількісний аналіз

Хімічний аналіз речовини проводять з метою встановлення її якісного і кількісного складу. Тому розрізняють якісний і кількісний аналіз.

Якісний аналіз дозволяє встановити, з яких хімічних елементів складається речовина і які іони, групи атомів та молекули входять до її складу.

При дослідженні невідомої речовини спочатку проводять якісний аналіз, а потім кількісний, оскільки вибір методу кількісного аналізу залежить від результатів якісного аналізу.

Кількісний аналіз дозволяє виявити кількісне співвідношення складових частин сполуки або суміші речовин.

На сучасному етапі розвитку аналітичної хімії виділяють такі основні види аналізу:

ізотопний – визначення ізотопного складу об'єкта;

елементарний – визначення якісного складу та кількісного вмісту окремих хімічних елементів;

структурно-груповий – визначення функціональних груп та структури речовини;

молекулярний – визначення якісного складу молекул та їх співвідношення у речовині;

фазовий – визначення кількості фаз в об'єкті та кількісного співвідношення між ними.

Контрольні питання

1. Що є хімічним аналізом?
2. Яку науку називають аналітичною хімією?
3. Що є предметом аналітичної хімії як науки?
4. Які задачі аналітичної хімії?
5. Що дозволяє встановити якісний аналіз?
6. Що дозволяє встановити кількісний аналіз?
7. Які основні види аналізу виділяють на сучасному етапі розвитку аналітичної хімії?

Змістовий модуль 1. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

Тема 1.1

Вступ до якісного аналізу

1. Основні поняття в якісному аналізі.
2. Аналітичні ознаки наявності іонів.
3. Аналітична класифікація іонів.

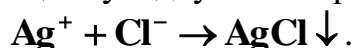
1. Основні поняття в якісному аналізі

Якісний аналіз ґрунтується на переведенні досліджуваної речовини у нову сполуку, яка має інші властивості: колір, специфічний запах, фізичний стан, структуру тощо.

Хімічне перетворення, котре супроводжується зміною хімічного складу і будови речовини, називають якісною аналітичною реакцією.

Речовини, які спричиняють зміни, називають реактивами.

Наприклад, іон Ag^+ у розчині можна виявити, подіявши розчином, котрий містить іон Cl^- . При цьому відбувається реакція



Таку реакцію називають якісною аналітичною реакцією на іон Ag^+ , а іон Cl^- – реактив на іон Ag^+ .

У результаті реакції змінюється хімічний склад і будова речовини: досліджувана речовини – це іон Ag^+ , у розчині безбарвний; у результаті реакції утворюється сполука іншого складу AgCl , яка має кристалічну структуру.

Реактиви – це речовини, котрі викликають хімічне перетворення досліджуваної речовини з утворенням нових сполук, що мають характерні властивості.

Реактиви можуть бути неорганічні й органічні. Деякі реактиви відомі в аналітичній практиці за ім'ям автора. Наприклад, реактив Несслера – реактив на іон NH_4^+ .

Хімічні реактиви класифікують *за ступенем чистоти* або *за маркою реактиву*:

технічний	т	відсоток	домішок
		залежить від	природи
		речовини	
очищений	о	5 – 15 %	домішок
чистий	ч	1 %	домішок
чистий для аналізу	ч. д. а.	0,4 %	домішок
хімічно чистий	х. ч.	0,05 %	домішок

особливо чистий	ос. ч.	$10^{-4} - 10^{-9} \%$ домішок
високочистий	в. ч.	$10^{-9} - 10^{-12} \%$ домішок

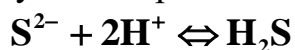
Ціна реактиву залежить від ступеня чистоти: наприклад, кухонна сіль коштує приблизно 6 грн за 1 кг, а **NaCl** марки «х. ч.» близько 100 грн за 1 кг.

За характером дії реактиви поділяють на 3 групи:

- 1) *групові* – взаємодіють з групою іонів;
- 2) *специфічні* – взаємодіють тільки з одним видом іонів (за їх допомогою визначають певний іон за наявності інших іонів);
- 3) *селективні* – взаємодіють з обмеженою кількістю іонів, які іноді належать до різних груп.

2. Аналітичні ознаки наявності іонів

У якісному аналізі для встановлення складу досліджуваної речовини використовують характерні хімічні та фізичні властивості речовини. Наприклад, для виявлення іона S^{2-} до проби досліджуваної речовини додають **HCl**, при цьому відбувається реакція



й утворюється газ із характерним запахом.

Отже, аналітичною ознакою наявності у досліджуваній речовині іона S^{2-} є утворення газу, що має специфічний запах.

До аналітичних ознак належать:

- 1) утворення газу, який має специфічний запах;
- 2) утворення осаду, котрий має певний колір;
- 3) розчинність у воді, кислотах, лугах, органічних розчинниках;
- 4) відношення до нагрівання (термічний розклад, сублімація, зуглення);
- 5) відношення до дії окисників і відновників;
- 6) відношення до дії концентрованої **H₂SO₄**;
- 7) утворення кристалів певної форми;
- 8) зміна кольору розчину;
- 9) забарвлення безбарвного полум'я пальника тощо.

Наприклад, аналітичними ознаками для **BaSO₄** є білий колір, нерозчинність у воді, кислотах, лугах; для **CaC₂O₄** – білий колір, нерозчинність у воді та оцтовій кислоті, термічний розклад при нагріванні на **CaCO₃** і **CO**; для карбонатів – виділення **CO₂** при дії на них кислот; для кислот і лугів – зміна кольору індикатору.

3. Аналітична класифікація іонів

У якісному аналізі неорганічних речовин переважно досліджуються розчини солей, кислот та основ, котрі у водних розчинах знаходяться в дисоційованому стані. Тому *хімічний аналіз водних розчинів*

електролітів зводиться до виявлення окремих іонів (катіонів й аніонів), а не елементів або їх сполук.

Для зручності виявлення іони поділяють на аналітичні групи. Класифікація катіонів і аніонів на аналітичні групи ґрунтується на різній розчинності окремих сполук цих іонів.

Найбільш досконало розробленим методом розподілу катіонів на групи є *сульфідний*. За цим методом катіони діляться на п'ять груп.

1. До I аналітичної групи належать іони NH_4^+ , Na^+ , K^+ та Mg^{2+} . Вони не мають групового реактиву. Більшість утворених ними солей розчиняється у воді.

2. До II аналітичної групи належать іони Ba^{2+} , Sr^{2+} і Ca^{2+} . Із груповим реактивом $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в амонійно-лужному середовищі вони випадають в осад у вигляді карбонатів білого кольору.

3. До III аналітичної групи належать іони Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , які з іоном S^{2-} в амонійно-лужному середовищі випадають в осад у вигляді сульфідів та гідроксидів. Груповий реактив цієї групи – $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

4. До складу IV аналітичної групи належать іони Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} . У кислому середовищі ці іони з іоном S^{2-} утворюють нерозчинні сульфідні осадки. Груповий реактив цієї групи – H_2S .

5. До V аналітичної групи належать іони Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} . З іоном Cl^- у кислому середовищі вони випадають в осад у вигляді хлоридів. Груповий реактив цієї групи – розчин HCl .

Порівняно новим методом є *кисотно-лужний*. За цим методом катіони поділяють на шість груп.

1. До першої групи належать іони NH_4^+ , Na^+ , K^+ , що не мають групового реактиву.

2. До другої групи належать іони Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} . Груповий реактив цієї групи – розчин HCl (група хлоридної кислоти).

3. До третьої групи належать іони Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} . Груповий реактив – H_2SO_4 (група сульфатної кислоти).

4. До четвертої групи належать іони, гідроксиди яких розчиняються в надлишку лугу: Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} . Груповий реактив – надлишок NaOH або KOH .

5. До п'ятої групи належать іони, гідроксиди котрих у надлишкові луку не розчиняються: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} . Груповий реактив – NaOH чи KOH .

6. До складу шостої групи входять іони, гідроксиди яких розчиняються у надлишку NH_4OH : Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} . Груповий реактив – надлишок NH_4OH .

Інші аналітичні класифікації катіонів по групам наведені в [1].

Загальноприйнятої аналітичної класифікації аніонів не існує. Поділ аніонів на групи ґрунтується на їх відношенні до різних реактивів:

- 1) до розчинів солей барію, стронцію, кальцію, магнію, аргентуму, плюмбуму тощо;
- 2) до кислот;
- 3) до окисників або відновників.

Із цими реактивами аніони утворюють малорозчинні осади, газоподібні речовини й характерно забарвлені сполуки. Одна з класифікацій ґрунтується на розчинності солей барію. За цією класифікацією всі аніони поділяють на дві аналітичні групи.

1. До I аналітичної групи належать аніони Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , CN^- , SCN^- , NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- , MnO_4^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Вони не осаджуються барій-катіонами.

2. До II аналітичної групи належать аніони F^- , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. З іоном Ba^{2+} вони утворюють малорозчинні у воді осади.

Інша класифікація аніонів оснований на їх відношенні до дії двох реактивів розчину аргентум нітрату AgNO_3 і барій дихлориду BaCl_2 . За відношенням до цих реактивів усі аніони поділяються на три групи.

1. До першої групи належать аніони SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} . Груповим реактивом є BaCl_2 у нейтральному або слабколужному середовищі.

2. До другої групи належать аніони Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} . Груповим реактивом є AgNO_3 за наявності HNO_3 з концентрацією 2 моль/л. Ag_2S розчиняється в нітратній кислоті такої концентрації під час нагрівання.

3. До третьої групи входять аніони NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- . Групового реактиву немає.

Деякі приклади класифікації аніонів на аналітичні групи подано в [1].

Контрольні питання

1. Що називають якісною аналітичною реакцією?
2. Які речовини називають реактивами?
3. Як класифікують реактиви за маркою?
4. Як поділяють реактиви за характером дії?
5. Які аналітичні ознаки наявності іонів у досліджуваній речовині ви знаєте?
6. Як класифікують катіони за сульфідним методом?
7. Як поділяють катіони за кислотно-лужним методом?
8. На чому ґрунтується класифікація аніонів?
9. Як поділяють аніони по відношенню до AgNO_3 і BaCl_2 ?

Тема 1.2

Реакції, які використовуються у якісному аналізі

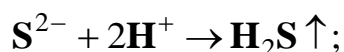
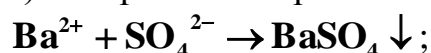
1. Класифікація якісних аналітичних реакцій.
2. Умови проведення якісних аналітичних реакцій.

1. Класифікація якісних аналітичних реакцій

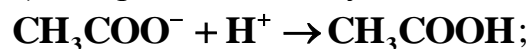
Якісні аналітичні реакції проходять переважно між іонами. Усі якісні аналітичні реакції можна розділити на такі групи:

1) реакції обміну, котрі супроводжуються утворенням:

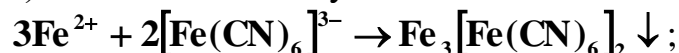
а) малорозчинних речовин (осаду або газу):



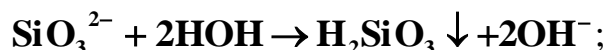
б) нейтральних молекул:



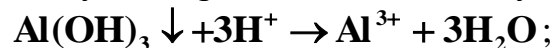
в) комплексних сполук:



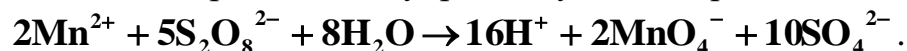
2) реакції гідролізу, які супроводжуються утворенням слабких основ чи кислот:



3) протонно-донорні і протонно-акцепторні реакції амфотерних сполук, котрі супроводжуються розчиненням осадів у кислотах або лугах:



4) окисно-відновні реакції, які супроводжуються переходом електронів:



Усі якісні аналітичні реакції поділяють на загальні й окремі.

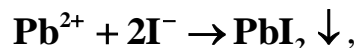
Загальні реакції – це реакції, в яких реактив взаємодіє з групою іонів.

Вони дають можливість виявити у досліджуваній речовині певну групу іонів.

Наприклад, загальною реакцією для Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} є взаємодія з SO_4^{2-} , в результаті якої утворюються білі кристалічні осадки CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 .

Окремі реакції – це реакції, в яких іон при взаємодії з реактивом утворює характерну сполуку. Вони характерні тільки для цього іона і дають можливість виявити його за наявності інших іонів.

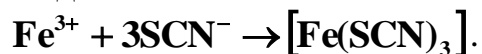
Наприклад, іон Pb^{2+} можна виявити за наявності інших іонів за реакцією



у результаті якої утворюються золотисті пластинки плюмбум йодиду (при нагріванні розчиняються, а при охолодженні знову утворюються).

В якісному аналізі розрізняють реакції виявлення і реакції розділення.

Реакції виявлення – це реакції, які дозволяють відкривати певний іон, наприклад:



Реакції розділення – це реакції, за допомогою яких відділяють один вид іонів від інших. Вони повинні задовольняти головну вимогу: повністю відділяти одні іони від інших.

Наприклад, якщо до суміші катіонів K^+ , Ba^{2+} , Pb^{2+} додати розчин сульфатної кислоти, то іон K^+ залишиться у розчині, іон Ba^{2+} випаде в осад BaSO_4 (це реакція виявлення і реакція розділення), іон Pb^{2+} теж випаде в осад, але осадження буде неповним (це реакція виявлення, але не реакція розділення).

Дуже часто реакції виявлення є реакціями розділення.

2. Умови проведення якісних аналітичних реакцій

Якісні аналітичні реакції повинні проводитися за певних умов:

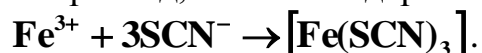
- 1) при оптимальному рН;
- 2) при оптимальній концентрації іонів досліджуваної речовини й реактиву;
- 3) без нагрівання або з нагріванням;
- 4) за наявності речовин, котрі сприяють проходженню реакції (наприклад, каталізаторів);
- 5) за відсутності домішок (сторонніх іонів, окисників, відновників, комплексоутворювачів тощо).

Вплив рН. При проведенні якісних аналітичних реакцій рН середовища має виключне значення. Будь-яка аналітична реакція в розчині відбувається тільки при певних значеннях рН.

Якщо рН не відповідає тому значенню, яке потрібне для проходження реакції, то реакція:

- 1) або не відбудеться зовсім;
- 2) або відбудеться в напрямку утворення продуктів, котрі заважають виявленню;
- 3) або відбудеться практично не до кінця.

Наприклад, іон Fe^{3+} відкривають за допомогою іона SCN^- :



Цю реакцію потрібно проводити при $\text{pH} < 7$, тобто у кислому середовищі. Якщо цієї умови не дотримуватися, то вже у нейтральному, а особливо у лужному середовищі утворюється бурий осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Окрім того, у лужному середовищі комплексна сполука червоного кольору

$\text{Fe}(\text{SCN})_3$ розкладається. Тому у розчині можуть знаходитися іони Fe^{3+} , але при $\text{pH} > 7$ за допомогою іона SCN^- їх можна і не виявити.

Недотримання pH середовища призводить до грубих помилок у якісному аналізі, при цьому реакції виявлення іонів потрібно проводити знову, контролюючи pH .

Для визначення pH розчину застосовують індикатори – найчастіше універсальний індикатор, нанесений на смужку паперу (називається універсальний індикаторний папір). При користуванні таким індикатором краплю досліджуваного розчину за допомогою палички наносять на смужку індикаторного паперу і звіряють зі шкалою. Якщо середовище розчину не відповідає умовам реакції, то його регулюють, додаючи відповідні речовини.

Якщо середовище досліджуваного розчину **кисле**, а потрібно довести його до нейтрального або лужного, то до нього краплями додають розчини **KOH , NaOH , NH_4OH , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CH_3COONa** або інших солей, утворених сильними основами і слабкими кислотами. Можна також додати буферні розчини з відповідним значенням pH . Якщо середовище досліджуваного розчину дуже кисле, то розчин попередньо нейтралізують сильною основою, потім додають до нього буферний розчин.

Якщо середовище досліджуваного розчину **лужне**, а потрібно довести його до нейтрального або кислого, то до розчину краплями додають **HCl , HNO_3 , CH_3COOH , NH_4Cl , NH_4NO_3** або інші солі, утворені сильними кислотами й слабкими основами, чи буферні розчини з відповідними значеннями pH . Якщо розчин дуже лужний, то його попередньо нейтралізують сильними кислотами, а потім додають до нього буферний розчин.

Регулювання pH середовища проводять, перевіряючи pH розчину за універсальним індикаторним папером.

Вибір основи, кислоти чи буферного розчину узгоджують з наступними аналітичними операціями. Так, коли потім потрібно буде визначати іони Na^+ , не можна використовувати для нейтралізації розчини **NaOH , Na_2CO_3 , CH_3COONa** та буферні розчини, які містять Na^+ . Якщо в подальшому потрібно буде визначати іони Cl^- , то для нейтралізації не можна використовувати **HCl , NH_4Cl** і буферні розчини, котрі містять хлорид-іони.

Зазвичай застосовують речовини, що не заважають подальшому аналізу й не ускладнюють наступні операції.

Буферні розчини – це розчини, які не змінюють своє pH при додаванні невеликої кількості кислоти чи основи.

Як правило, буферні розчини складаються із слабкої кислоти і її солі

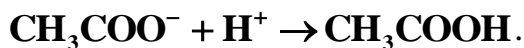
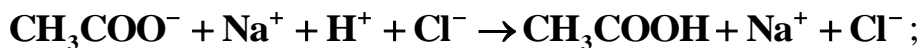
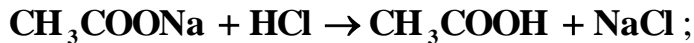
або із слабкої основи і її солі.

Найчастіше користуються:

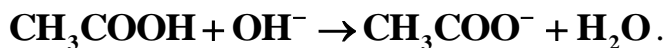
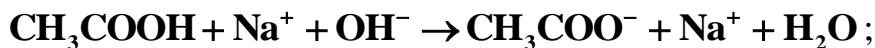
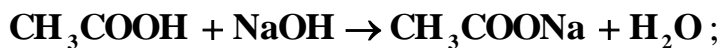
- 1) ацетатним буферним розчином $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ з $\text{pH} = 5 - 6$;
- 2) амонійно-аміачним буферним розчином $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ з $\text{pH} = 9 - 10$.

Буферна дія таких розчинів ґрунтується на утворенні слабого електроліту при взаємодії однієї частини розчину з кислотою, а іншої частини – з основою.

Ацетатний буферний розчин

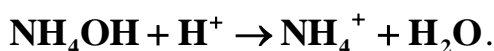
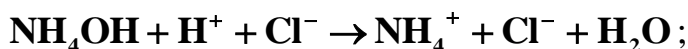
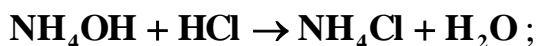


Іони H^+ зв'язуються іонами CH_3COO^- з утворенням слабого електроліту CH_3COOH .

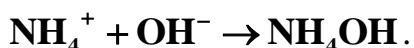
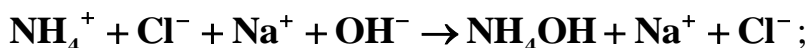
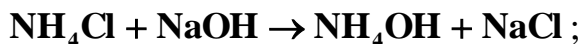


Іони OH^- зв'язуються молекулами CH_3COOH з утворенням слабого електроліту H_2O .

Амонійно-аміачний буферний розчин



Іони H^+ зв'язуються молекулами NH_4OH з утворенням слабого електроліту H_2O .



Іони OH^- зв'язуються іонами NH_4^+ з утворенням слабого електроліту NH_4OH .

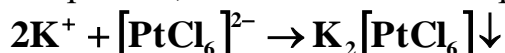
Навіть підтримуючи потрібне рН, не завжди за допомогою якісної аналітичної реакції можна відкрити той чи інший іон.

Вплив концентрації. Другою важливою умовою проведення якісних

аналітичних реакцій є оптимальна концентрація іонів досліджуваної речовини й реагенту. Оптимальна концентрація іонів характеризується поняттям «мінімальна концентрація».

Мінімальна концентрація показує, за якої найменшої концентрації розчину ця реакція дозволяє ще однозначно відкривати досліджуваний іон у невеликій пробі розчину (як правило, в 1 краплі).

Наприклад, мінімальна концентрація іонів K^+ у реакції



з однієї краплі розчину (0,01 – 0,03 мл) становить 1 : 10 000. Це означає, що цією реакцією іони K^+ можна ще визначати у вигляді $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ у водному розчині, який містить 1 г іонів K^+ в 10 000 мл. Якщо мінімальна концентрація менша ніж 1 : 10 000, то виявити іон K^+ у вигляді $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ в одній краплі розчину неможливо.

Вплив температури. Третьою умовою проведення якісних аналітичних реакцій є підтримання потрібної температури. Більшість реакцій проходить за кімнатної температури, але є реакції, для проведення яких потрібне охолодження пробірки під струменем води (при осадженні калій гідрогентартрату) або нагрівання (визначення NH_4^+ під дією лугу).

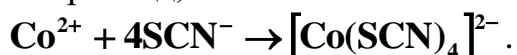
Вплив речовин, які сприяють проходженню реакції. Четвертою умовою є наявність речовин, котрі сприяють проходженню реакції.

Наприклад, реакція іонів Mn^{2+} з амоній персульфатом проходить краще за наявності іонів Ag^+ .

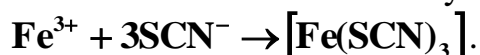
Вплив домішок. П'ятою умовою проведення якісних аналітичних реакцій є відсутність домішок.

Іноді іон є у розчині і при цьому не взаємодіє з реактивом, але знижує чутливість реакції (якщо іон є, то якісна аналітична реакція проходить гірше, ніж якщо його немає). У цьому випадку користуються *маскувальними речовинами*. Вони переводять іони, які заважають, у комплексні або малодисоціюючі речовини. Для маскування використовують комплексоутворювачі, окисники, відновники.

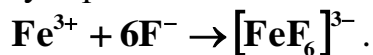
Наприклад, катіон Co^{2+} можна виявити за реакцією



Якщо у розчині наявний ще іон Fe^{3+} , то він заважає визначенню, бо утворює з іоном SCN^- комплексну сполуку червоного кольору



Тоді іони Fe^{3+} маскують, додаючи фториди, фосфати, оксалати у дуже кислому середовищі



Іони $[\text{FeF}_6]^{3-}$ не заважають визначенню Co^{2+} .

Часто потрібно визначити іони, які були замасковані. Для цього використовують демаскування (руйнування сполуки, котра утворилася в результаті реакції маскування).

Отже, при проведенні якісних аналітичних реакцій потрібно дотримуватися певних умов:

- 1) оптимального рН;
- 2) оптимальної концентрації іонів досліджуваної речовини й реактиву;
- 3) проводити реакції без нагрівання або з нагріванням;
- 4) за наявності речовин, котрі сприяють проходженню реакції (наприклад, каталізатори);
- 5) за відсутності домішок.

Контрольні питання

1. Як розділяють якісні аналітичні реакції?
2. Що називають загальними й окремими якісними аналітичними реакціями?
3. Які реакції називають реакціями виявлення і реакціями розділення?
4. За яких умов проводяться якісні аналітичні реакції?
5. Як рН впливає на проходження реакції?
6. Що є універсальним індикаторним папером?
7. Як змінити середовище досліджуваного розчину?
8. Що називається буферними розчинами?
9. Який склад має ацетатний буферний розчин? На чому ґрунтується його буферна дія?
10. Який склад має амонійно-аміачний буферний розчин? На чому ґрунтується його буферна дія?
11. Що означає поняття «мінімальна концентрація»?
12. Як впливає на проведення якісних аналітичних реакцій температура?
13. Яка четверта умова проходження реакцій?
14. Як впливають домішки на проведення якісних аналітичних реакцій?
15. Що є маскувальною речовиною?

Тема 1.3

Методи якісного аналізу

1. Класифікація методів якісного аналізу.
2. Дробний і систематичний хід аналізу.

1. Класифікація методів якісного аналізу

Усі методи якісного аналізу можна класифікувати за тією чи іншою ознакою.

I. Класифікація за властивостями досліджуваної речовини

Методи якісного аналізу за властивостями досліджуваної речовини поділяють на **хімічні** і **фізичні**.

Хімічні методи – це методи визначення складу речовини, які ґрунтуються на використанні її хімічних властивостей. Ці методи дешеві і відносно легкі у виконанні, однак мають недоліки: іноді потрібно виділити досліджувану речовину у чистому вигляді, що не завжди вдається.

Фізичні методи – це методи визначення складу речовини, які ґрунтуються на вивченні оптичних, електричних, магнітних, теплових та інших фізичних властивостей досліджуваної речовини. Ці методи дають можливість розділити елементи, які важко розділити хімічними методами, однак мають недолік: дорогі і вимагають апаратурного забезпечення.

Часто фізичні методи аналізу застосовують поряд з хімічними методами, що дозволяє використовувати переваги обох цих методів. Сполучення методів особливо важливе при визначенні дуже малих кількостей домішок.

II. Класифікація за кількістю речовини, взятої на аналіз, та технікою виконання експерименту

Залежно від кількості речовини, взятої на аналіз, та техніки експерименту методи аналізу поділяють на **макро-**, **напівмікро-**, **мікро-** та **ультрамікрометоди**.

При виконанні аналізу **мікрометодом** беруть порівняно великі кількості речовини: від 1 до 10 г сухої речовини або від 1 до 100 мл розчину. Реакції проводять у звичайних пробірках, одержують об'ємні осадки, які відділяють від розчину фільтруванням на паперовому фільтрі. Нова назва – **грам-метод**.

У **напівмікрометоді** беруть біля 0,05 г сухої речовини або приблизно 1 мл розчину. Цей метод зберігає принципи мікрометоду, але апаратура і техніка роботи інша. Реакції проводять у менших пробірках, для відділення осадків від розчинів використовують центрифуги, нагрівання розчинів у пробірках проводять на водяній бані, випарювання розчинника здійснюють у невеликих фарфорових чашках на невеликому полум'ї через азбестовану сітку, для визначення окремих іонів використовують годинникове і

предметне скло. По-новому цей метод називається *сантиграм-метод*.

При проведенні якісних аналітичних реакцій *мікрометодом* потрібно біля 0,001 г сухої речовини або 0,1 мл розчину. Тому посуд і прилади значно відрізняються від двох попередніх методів. Нова назва цього методу – *міліграм-метод*.

Для аналізу малих кількостей речовини (від 10^{-6} до 10^{-9} г) і малих об'ємів розчинів (від 10^{-4} до 10^{-6} мл) користуються *ультрамикрометодом*. Цей метод ґрунтується на використанні спеціальних прийомів роботи і спеціальної апаратури. Нова назва – *мікрограм-метод*.

III. Класифікація за шляхом проведення реакції

У якісному аналізі досліджувану речовину можна аналізувати у твердому і рідкому стані. Залежно від цього методи якісного аналізу поділяють на *аналіз «сухим шляхом»* і *аналіз «мокрим шляхом»*.

Якщо речовину досліджують у твердому стані, то такий аналіз називають «сухим». Аналіз «сухим шляхом» проводять такими прийомами, як:

- 1) забарвлення безбарвного полум'я;
- 2) одержання кольорових «перлів»;
- 3) розтирання порошків.

1. Забарвлення безбарвного полум'я

Для проведення досліджень платинову дротинку, впаяну в скляну паличку, нагрівають на полум'ї пальника й швидко вносять у суху досліджувану речовину, розтерту в порошок, або, якщо речовина знаходиться у розчиненому вигляді, опускають у розчин. При дослідженні розчинів рекомендується їх попередньо концентрувати чи випарювати досуха. Замість платинової дротинки можна використовувати ніхромову.

Досліджувана речовина прилипає до розжареної дротинки, потім її сплавляють у полум'ї пальника. Сполуки, які при цьому утворюються, мають велику леткість і забарвлюють полум'я у характерний для досліджуваного елемента колір.

За характерним забарвленням полум'я визначають наявність того чи іншого елемента. Так солі натрію забарвлюють полум'я у яскраво жовтий колір, солі калію – у фіолетовий колір, солі кальцію – у цегляно-червоний, солі стронцію – у кармінно-червоний, солі барію – у жовто-зелений, солі купруму і бору – в яскраво зелений.

Перед наступним аналітичним визначенням дротинка має бути ретельно очищена багаторазовим прожарюванням її в зоні полум'я пальника з найвищою температурою. Прожарювання чергують з опусканням дротинки в концентровану **НСІ**. Чиста дротинка не повинна забарвлювати полум'я. Зберігати її потрібно у пробірці.

При дослідженнях на забарвлення полум'я може трапитися так, що забарвлення сполуками одного елемента, котрі наявні у великій кількості, буде маскувати забарвлення сполук інших елементів.

Наприклад, при одночасній наявності сполук стронцію, барію і кальцію кармінно-червоний колір полум'я сполук стронцію у великій кількості деякий час буде маскувати забарвлення сполук барію й кальцію. Але оскільки сполуки стронцію мають більшу леткість, то через деякий час зелене забарвлення полум'я від сполук барію та цегляно-червоне від сполук кальцію стає вже помітним.

Тому при виявленні деяких елементів методом забарвлення полум'я спостереження і нагрівання слід вести тривалий час.

Іноді фіолетове забарвлення полум'я сполуками калію буде настільки слабким, що повністю маскуватиметься забарвленням від інших елементів. У цьому випадкові зручно користуватися синім склом або плоским флаконом із синім розчином індиго (індигова призма). Тоді фіолетове забарвлення стає більш помітним і не маскується забарвленням від інших елементів. Замість індигової призми зручніше використовувати спеціальні світлофільтри.

2. Одержання кольорових «перлів»

Забарвлені «перли» одержують при сплавленні досліджуваної речовини з бурою $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ або з натрій-амоній гідрогенфосфатом $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ у невеликій петлі платинової дротинки. Забарвлення «перлу» вказує на наявність у сполуці того чи іншого елемента. Наприклад, сполуки хрому забарвлюють «перл» у смарагдово-зелений колір, сполуки кобальту – у синій, сполуки мангану – у фіолетовий.

3. Розтирання порошків

Для виявлення деяких елементів іноді використовують метод розтирання порошків досліджуваної речовини з твердим реактивом у фарфоровій ступці. Цей метод можна застосовувати тільки для тих реакцій, коли утворюються забарвлені сполуки або виділяються газоподібні речовини. Наприклад, при розтиранні у фарфоровій ступці суміші NH_4SCN з твердою досліджуваною речовиною, яка містить іони Fe^{3+} , утворюється червоно-буре забарвлення, при наявності іонів Co^{2+} – синє забарвлення в результаті утворення відповідних сполук. Сіль, що містить іони NH_4^+ , з реактивом $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при розтиранні виділяє амоніак, який визначають за запахом.

Якщо речовина знаходиться у розчині, то кілька крапель цього розчину підкислюють розведеною сульфатною кислотою і випарюють досуха. Після охолодження сухого залишку його розтирають з твердим реактивом.

В основному цей метод аналізу використовують у польових умовах для дослідження руди і мінералів.

Якщо речовину досліджують у розчині, то такий аналіз називають «мокрим». У якісному аналізі частіше користуються реакціями у розчинах. Для цього досліджувану речовину розчиняють у розчиннику (дистильована вода, органічні та неорганічні кислоти, «царська горілка», органічні

розчинники). У такому розчині можна виявити окремі іони або групи іонів, застосовуючи певні реактиви у певній послідовності. При цьому треба створити відповідні умови.

2. Дробний і систематичний хід аналізу

При проведенні якісного аналізу склад досліджуваного зразка може бути приблизно відомим або бути невідомим. Залежно від цього використовують *дробний* або *систематичний хід аналізу*.

Якщо склад зразка (суміш речовин) приблизно відомий, то користуються дробним ходом аналізу.

Дробний аналіз – метод аналізу, який ґрунтується на застосуванні реакцій, за допомогою котрих можна в будь-якій послідовності виявити іони в окремих невеликих порціях вихідного розчину.

Це найбільш вдалий метод якісного аналізу, за якого можна виявити будь-який іон у розчині незалежно від наявності інших іонів. Особливість цього методу полягає в тому, що окремі іони можна виявляти в будь-якій послідовності.

Але користуватися цим методом можна тільки тоді, коли є відповідні специфічні реакції, які дають можливість виявити той чи інший іон за наявності інших іонів. Оскільки кількість специфічних реакцій досить мала, то такий метод застосовується обмежено.

При виконанні дробного аналізу не потрібно проводити повний якісний аналіз, а слід лише встановити наявність або відсутність у суміші певних катіонів чи аніонів. Для цього невеликі проби вихідного розчину обробляють реактивами або сумішами реактивів для усунення впливу всіх іонів, які заважають. Тому витрачається небагато часу, оскільки іони виявляють без тривалого послідовного відділення одного іона від іншого.

Якщо склад зразка невідомий, то користуються систематичним ходом аналізу. **Систематичний аналіз** – це певна послідовність виконання якісних аналітичних реакцій, при якій кожен іон виявляють тільки після того, як будуть виявлені і відділені іони, що заважають.

У систематичному аналізі при виявленні і відокремленні груп іонів користуються груповими реактивами. Наприклад, хлоридна кислота утворює осад з розчинами солей аргентуму, плюмбуму і гідраргіруму. Усі інші іони з хлоридною кислотою осад не утворюють.

При послідовному застосуванні групових реактивів можна розділити складну суміш іонів на ряд простіших. При цьому може бути такий випадок, коли груповий реактив не утворює осад з досліджуваним розчином. Це вказує на відсутність іонів цієї групи, а тому немає потреби виявляти окремі іони цієї групи.

У систематичному аналізі використовують не тільки реакції виявлення окремих іонів, але й реакції розділення їх один від одного. Наприклад, іони

Na^+ , K^+ і NH_4^+ можна відділити від інших іонів, якщо у розчин додати розчин натрій карбонату Na_2CO_3 : усі іони повністю осаджуються у вигляді малорозчинних карбонатів, а іони Na^+ , K^+ і NH_4^+ не осаджуються.

У систематичному аналізі на відміну від дробного аналізу беруть одну велику пробу досліджуваного розчину.

Систематичний і дробний методи доповнюють один одного і кожен з них має свою область застосування.

Контрольні питання

1. Як класифікують методи якісного аналізу за властивостями досліджуваної речовини?
2. Що є макро-, напівмікро-, мікро- та ультрамікрометодами?
3. Як поділяють методи якісного аналізу за шляхом проведення реакції?
4. Що називають аналізом «мокрим шляхом»? Якими прийомами його проводять?
5. Дайте визначення дробного аналізу.
6. Як проводять дробний аналіз?
7. Що є систематичним аналізом?
8. Якими реактивами користуються у систематичному аналізі?
9. У чому полягає основна відмінність систематичного і дробного методів аналізу?

Змістовий модуль 2. КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

Тема 2

Вступ до кількісного аналізу

1. **Поняття про кількісний аналіз.**
2. **Методи кількісного аналізу.**
3. **Техніка хімічного експерименту.**
4. **Похибки у кількісному аналізі.**
5. **Ведення лабораторного журналу.**

1. Поняття про кількісний аналіз

Кількісний аналіз призначений для визначення кількісного елементарного або молекулярного складу досліджуваної речовини чи вмісту окремих її компонентів.

Кількісний аналіз дозволяє встановити:

1. Кількісне співвідношення складових частин невідомої індивідуальної сполуки, тобто встановити її формулу.
2. Уміст або концентрацію речовини в досліджуваному об'єкті.
3. Уміст усіх або деяких елементів чи іонів, котрі входять до складу певної речовини.
4. Уміст всіх або деяких головних (основних) компонентів досліджуваної суміші.
5. Уміст певних форм того чи іншого елемента або простих чи складних речовин, які він утворює.
6. Уміст неосновних компонентів (домішок) у певній відомій речовині.
7. Уміст мікродомішок в особливо чистих речовинах (металах, сплавах, напівпровідникових матеріалів, графіті тощо).
8. Уміст певних радикалів, активних атомів, функціональних груп.
9. Склад певних фаз гетерогенних систем, у яких досліджувані речовини розподіляються залежно від зміни рецептури одержуваного технічного об'єкта, способу його добування, термічної та механічної обробки тощо.

У широкому розумінні слова *кількісним аналізом слід називати сукупність хімічних, фізичних та фізико-хімічних методів дослідження, які дозволяють з потрібною точністю визначити у зразку досліджуваної речовини кількісний уміст окремих складових частин або концентрацію їх у розчині, а також установити вміст домішок у досліджуваному технічному об'єкті.*

Основоположником сучасного кількісного аналізу є М.В. Ломоносов, який поклав початок систематичному використанню вагів при хімічних

дослідженнях. У 1756 р. М.В. Ломоносов експериментальним шляхом довів сформульований ним ще у 1748 р. закон збереження маси речовини, котрий є основою кількісного аналізу.

Кількісний аналіз – основний метод контролю хімічних процесів, сировини, проміжних і готових продуктів виробництва, а також поряд з якісним аналізом є найважливішим методом дослідження при виконанні хімічних науково-дослідних робіт.

2. Методи кількісного аналізу

Усі методи кількісного аналізу залежно від характеру експериментальної техніки, яка застосовується для кінцевого визначення складових частин досліджуваної речовини або суміші речовин, поділяють на три групи: **хімічні, фізичні і фізико-хімічні (інструментальні)**.

Хімічні методи основані на застосуванні реакцій, котрі протікають з утворенням осадів (в методах осадження) або виділенням газів (у газовому аналізі), реакцій окиснення-відновлення (в методах редоксиметрії) тощо.

До хімічних методів аналізу належать:

1. **Гравіметричний (ваговий) аналіз** – точне вимірювання маси досліджуваної речовини або її складових частин, які виділяють у хімічно чистому стані чи у вигляді осаду точно відомого постійного складу, що містить визначувану сполуку або іон.

2. **Об'ємний аналіз** – вимірювання об'єму рідких, твердих і газоподібних продуктів або їх водних і неводних розчинів.

Відомі різноманітні об'ємні методи:

1) **титриметричний** – вимірювання об'єму розчину реагенту точно відомої концентрації, витраченого на реакцію з відомою кількістю визначуваної речовини;

2) **газовий об'ємний** – аналіз газових сумішей, оснований на вибіркового поглинанні з досліджуваної газової суміші визначуваного компонента відповідним поглиначем.

Хімічні методи аналізу дозволяють визначати з великою точністю кількісний склад найрізноманітніших речовин. Однак визначення цими методами іноді пов'язане з великими труднощами, особливо коли потрібно виділити індивідуальні речовини з дуже складних сумішей, компоненти яких мають близькі властивості. Часто складова частина міститься в досліджуваній речовині в такій незначній кількості, що виділення її звичайними хімічними методами практично неможливе.

До недоліків хімічних методів аналізу належить їх мала чутливість, а також те, що виконання аналізу вимагає багато часу, особливо у гравіметричному аналізі. Тому поряд з хімічними методами використовують фізичні та фізико-хімічні методи аналізу.

Фізичні методи аналізу дозволяють визначати склад досліджуваної

речовини, вимірявши її фізичні показники (густину, коефіцієнт заломлення, різницю потенціалів електродів тощо).

Фізико-хімічні методи ґрунтуються на вимірюванні зміни фізичних властивостей досліджуваної системи, які відбуваються в результаті певних хімічних реакцій.

Фізичні та фізико-хімічні методи аналізу відрізняються від хімічних методів більшою чутливістю і швидкістю виконання аналітичного визначення. Наприклад, радіоактиваційним методом можна визначати у досліджуваній речовині $10^{-9}\%$ домішок, що в багато разів перевищує можливості хімічних методів аналізу. Час, потрібний для проведення аналізу фізичними та фізико-хімічними методами, іноді вимірюється хвилинами.

Але при виконанні аналізу фізичними та фізико-хімічними методами похибка становить 5 – 10 %, що на багато більше, ніж у гравіметричному (0,01 – 0,005 %) і титриметричному аналізі (0,1 – 0,05 %). Окрім того, ці методи вимагають використання складного і вартісного обладнання, а тому вони більш дорогі, ніж хімічні методи.

3. Техніка хімічного експерименту

Перед дослідженням речовину готують до аналізу. До таких операцій належать:

- 1) відбір середньої проби;
- 2) підготовка речовини до зважування;
- 3) зважування речовини;
- 4) приготування розчину для аналізу.

1. Відбір середньої проби

Для проведення аналізу відбирають певну частину досліджуваного матеріалу (об'єкта), яку називають пробой.

Проба – частина досліджуваного матеріалу (об'єкта), що відображає його хімічний склад.

Для гомогенних об'єктів відбирають деяку кількість речовини з будь-якої частини досліджуваного об'єкта. Для гетерогенних сумішей відбирають середню пробу.

Середня проба – це невелика кількість досліджуваного об'єкта, у якій склад і властивості ідентичні складові і властивостям усієї маси досліджуваної речовини.

Спосіб відбору середньої проби залежить від природи досліджуваної речовини, її агрегатного стану, однорідності. При відборі середньої проби дотримуються такого правила: чим більше порцій речовини взято з різних місць досліджуваної партії, тим більша вірогідність, що ця проба буде відображати середній склад досліджуваної речовини.

Відбір проби рідини. Перед відбором проби рідину перемішують,

потім відбирають її частину, необхідну для аналізу.

Відбір проби твердої речовини. Спочатку проводять візуальні спостереження (колір, ступінь однорідності, форма і величина часточок тощо).

Якщо тверда речовина однорідна, то вона містить частки, однакові за розміром і хімічним складом. У цьому випадкові відбирають частину досліджуваного об'єкта, подрібнюють його й аналізують.

Якщо тверда речовина неоднорідна, то вона містить частки, різні за розміром і хімічним складом. У цьому випадкові виконують три послідовні операції:

- 1) подрібнюють досліджуваний об'єкт;
- 2) просіюють крізь сито з певним розміром отворів;
- 3) ділять одержаний порошок на частини, з яких відбирають речовину для аналізу.

Подрібнення проводять у ступках або спеціальних млинах (кульових чи циліндричних).

Просіювання проводять крізь сито (металеве, капронове тощо) з різним розміром і формою отворів (круглими, квадратними, багатокутними). Якщо на ситі залишаються частки, то їх знову подрібнюють і потім просіюють. Операцію повторюють доти, поки всі частки не будуть просіяні крізь сито.

Ділення порошоків на частини після просіювання проводять методом квартування. Подрібнену пробу висипають на аркуш паперу рівномірним шаром у вигляді квадрата або кола. Потім ділять шпателем цей квадрат (або коло) на чотири рівні частини. Дві протилежні частини видаляють, а з тими, що залишилися, повторюють вищеописану операцію. Зменшення проби квартуванням продовжують доти, поки вона буде дорівнювати приблизно 10 г. Одержану пробу добре перемішують. Це буде **аналітична проба**.

2. Підготовка речовини до зважування

Якщо формула речовини відома, то перед аналізом її очищують від домішок, які потрапили у неї при відбиранні, упакуванні, транспортуванні та зберіганні.

Якщо формула речовини невідома, то перед установленням її складу речовину очищують від домішок розчиненням, екстрагуванням, кристалізацією, перекристалізацією, осадженням, сублімацією, фракційною перегонкою та іншими методами.

Процентний уміст складових частин у зразку досліджуваної речовини залежить від умісту води.

Тому в кількісному аналізі користуються пробами двох типів: **повітряно-суха проба** (без висушування) і **висушена проба** (до постійної маси при 105 – 110°C). При висушуванні слід пам'ятати, що деякі речовини при нагріванні окиснюються, тому їх висушують в атмосфері

інертних газів або у вакуумі.

3. Зважування речовини

З аналітичної проби відбирають наважку, яка дорівнює 2 – 3 г або менше.

Наважка – це певна кількість узяті з аналітичної проби досліджуваної речовини, яка точно зважена на аналітичних вагах.

Повітряно-сухі проби зважують без будь-яких запобіжних засобів. Якщо речовина висушена (висушена проба) або гігроскопічна, то її зберігають у ексікаторі в бюксі та зважують у закритій бюксі.

Для вимірювання маси речовини застосовують ваги, які відрізняються конструкцією, максимальним навантаженням, точністю, чутливістю тощо.

В аналітичних лабораторіях використовують **технохімічні** й **аналітичні** ваги. Для зважування використовують гирі або важки.

Будову технохімічних і аналітичних вагів, правила роботи на вагах та зважування наважки на аналітичних вагах можна подивитися у навчально-методичному посібнику [3] (с. 110 – 115).

4. Приготування розчину для аналізу

Зважену наважку розчиняють у воді або іншому розчиннику відповідно до методики аналізу. Потім проводять аналіз розчину.

4. Похибки у кількісному аналізі

Аналітичні операції та визначення, як і будь-які вимірювання, проводять з певною похибкою. Оцінювання похибки результату є частиною аналізу, а сама похибка – його важливою характеристикою.

При вимірюванні об'єму, маси, відліку приладів одержують певні числові значення, котрі слід записати так, щоб вони відображали точність вимірювань. Якщо зважують на аналітичних вагах з точністю до $\pm 0,0002$ г, то результат зважування має бути записаний з такою ж точністю, наприклад: 12,3467 г, а не 12,346 г, і не 12,34670 г. Тому введено поняття про значущі цифри як про мінімальну кількість цифр, за допомогою яких можна відобразити результати вимірювання відповідно до його точності. **Значущі цифри** – це всі цифри, починаючи з першої зліва, відмінні від нуля, серед яких остання є сумнівною цифрою. У записі $m = 12,3467$ г значущими є цифри 3467, причому цифра 7 є сумнівною.

При проведенні обчислення з величинами, які мають різні абсолютні похибки, кінцевий результат потрібно подати з точністю, котра характерна для величини, вимірюної з найменшою точністю. Наприклад, треба обчислити молярну масу **FeSO₄**, знаючи атомні маси елементів: **Fe** – 55,85; **S** – 32,06; **O** – 15,9994. Молярна маса має значення 103,9094, але, враховуючи, що атомна маса Феруму та Сульфуру визначені з меншою

точністю, молярну масу FeSO_4 записують 103,91. Подібний спосіб запису результату зберігається і під час приведення інших операцій (віднімання, множення, ділення) з умовою, що всі цифри містять не більше ніж одну сумнівну цифру.

У кількісному аналізі похибки умовно поділяють на *систематичні, грубі* та *випадкові*.

Систематичні похибки – це похибки, які у разі повторних вимірювань залишаються постійними або закономірно змінюються. Правильність результатів аналізу визначається величиною систематичних похибок.

Основні причини виникнення систематичних похибок:

- методичні (незавершений перебіг реакції, часткове розчинення осаду при промиванні, співосадження та ін.);
- апаратні (неточність ваг, мірного посуду, приладів);
- оперативні (неправильне або неточне виконання операцій, не старанно промитий осад);
- індивідуальні (недостатнє відчуття кольорів та ін.).

Систематичні похибки іноді можна передбачити і намагатися звести їхній вплив до мінімуму. Існує кілька способів виявлення систематичних похибок: порівняння результатів аналізу кількома різними методами; паралельне проведення аналізу досліджуваного зразка і стандартного зразка (еталона), в якому вміст визначуваного компонента точно відомий тощо.

Більш докладно про систематичні похибки можна прочитати в [2].

Грубі похибки – це результат вимірювання, який суттєво відрізняється від інших результатів. Їх причиною є порушення методики аналізу, некомпетентність аналітика та недбалість у роботі.

Випадкові похибки – практично непередбачувані. Ці похибки можна компенсувати більшою кількістю паралельних визначень.

5. Ведення лабораторного журналу

Кожен студент має вести свій лабораторний журнал. Записи до лабораторного журналу слід робити чітко і послідовно у міру виконання кожної операції.

У журналі повинна бути записана методика виконання аналізу, результати всіх зважувань і вимірювань у тому порядку, в якому вони виконувалися. Потім наводяться обчислення й розрахунки. Всі проміжні обчислення виконуються у журналі. Ці дані полегшують у подальшому перевірку результатів аналізу.

Лабораторна робота вважається завершеною після складання усного звіту викладачеві про основні результати експерименту.

Результати виконання лабораторної роботи оцінює викладач, ураховуючи теоретичний рівень підготовки студента, правильність виконання методики аналізу, точність отриманих результатів.

Для встановлення точності результату кількісного аналізу розраховують абсолютну і відносну похибки.

Абсолютну похибку (σ) визначають за формулою

$$\sigma = Y_{\text{теор.}} - Y_{\text{практ.}},$$

де $Y_{\text{теор.}}$ – теоретичний уміст досліджуваної речовини у зразку, г, або %;

$Y_{\text{практ.}}$ – практично визначений уміст досліджуваної речовини у зразку, г, або %.

Вона має знак і одиниці вимірювання величини Y .

Відносна похибка (ε) краще характеризує точність визначення. Її обчислюють за формулою

$$\varepsilon = \frac{\sigma \cdot 100\%}{Y_{\text{теор.}}}$$

Відносна похибка не має знака.

Контрольні питання

1. Що дозволяє встановити кількісний аналіз?
2. Що є кількісним аналізом у широкому розумінні?
3. На які групи поділяють методи кількісного аналізу?
4. На чому основані хімічні методи?
5. Які методи кількісного аналізу належать до хімічних методів?
6. Які переваги і недоліки хімічних методів аналізу?
7. На чому ґрунтуються фізичні і фізико-хімічні методи аналізу?
8. За допомогою яких операцій речовину готують до аналізу?
9. Дайте визначення проби.
10. Як відбирають середню пробу?
11. Як відбирають пробу твердої неоднорідної речовини?
12. Як готують речовину до зважування?
13. Що називають повітряно-сухою і висушеною пробою?
14. Що є наважкою?
15. Які ваги використовують у аналітичних лабораторіях?
16. Як записують числові значення результатів аналізу?
17. Як умовно поділяють похибки у кількісному аналізі?
18. Які причини виникнення систематичних, грубих і випадкових похибок?

Тема 3. Титриметричний аналіз

Тема 3.1

Загальна характеристика титриметричного аналізу

1. Основні поняття у титриметричному аналізі.
2. Класифікація методів титриметричного аналізу.
3. Техніка хімічного експерименту.
4. Помилки у титриметричному аналізі.

1. Основні поняття у титриметричному аналізі

Титриметричний аналіз – це метод кількісного аналізу, який ґрунтується на точному вимірюванні об'єму розчину реагенту відомої концентрації, витраченого на реакцію з досліджуваною речовиною.

Метод полягає в тому, що до розчину досліджуваної речовини поступово додають розчин реактиву відомої концентрації доти, поки його кількість не стане еквівалентною кількості реагуючої з ним досліджуваної речовини. Кількісне визначення досліджуваної речовини титриметричним методом проводиться дуже швидко – за кілька хвилин. Це дозволяє проводити кілька послідовних і паралельних визначень без особливих зусиль.

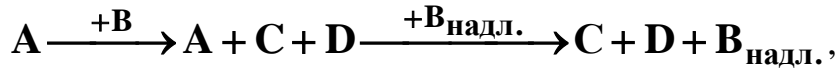
Основоположником титриметричного аналізу був французький учений Ж. Л. Гей-Люссак.

Досліджувана речовина – це хімічний елемент, проста або складна речовина, вміст яких визначають у певному зразкові. До досліджуваних речовин належать також атоми, іони, зв'язані та вільні радикали, функціональні групи. Досліджувану речовину позначають літерою **A**.

Тверду, рідку або газоподібну речовину, котра вступає у реакцію з досліджуваною речовиною, називають **титрантом (реагентом)** і позначають літерою **B**. У титриметричному аналізі користуються переважно водним розчином реагенту точно визначеної концентрації. Такі розчини називають **титрованими**, або **стандартними**. Для вимірювання об'єму розчину реагенту, витраченого на титрування, використовують бюретку.

Титрування – це процес поступового безперервного додавання з бюретки розчину титранту до розчину досліджуваної речовини. Титрування продовжують доти, поки кількість доданого титранту не стане теоретично строго еквівалентною кількості досліджуваної речовини. Такий момент у титруванні називається **точкою еквівалентності (TE)**.

Процес титрування можна подати у вигляді такого загального рівняння:



де **A** – досліджувана речовина;

B – титрант;

C і **D** – продукти реакції досліджуваної речовини **A** з титрантом **B**.

У процесі титрування концентрація досліджуваної речовини **A** поступово зменшується, в точці еквівалентності вона буде мінімальною, а після точки еквівалентності буде рівною нулю.

Концентрація титранту **B** залишається рівною нулю до точки еквівалентності, оскільки при додаванні розчину з бюретки титрант **B** взаємодіє з досліджуваною речовиною. У точці еквівалентності його концентрація дорівнює нулю, а після точки еквівалентності концентрація титранту **B** збільшується.

Отже, в точці еквівалентності концентрація досліджуваної речовини **A** і концентрація титранту **B** будуть рівними нулю.

Концентрація продуктів реакції **C** і **D** буде поступово збільшуватися й досягне максимального значення у точці еквівалентності. Після точки еквівалентності їх концентрації практично не змінюються.

Момент у титруванні, коли можна візуально визначити зміни у титрованому розчині, називають *кінцевою точкою титрування (КТТ)*. Її визначають або *візуально*, або *фізико-хімічними (інструментальними) методами*.

Візуально КТТ визначають так:

- 1) за зміною забарвлення розчину, якщо забарвлені або досліджувана речовина **A**, або реагент **B**;
- 2) за зміною забарвлення індикатора, якщо **A** і **B** безбарвні;
- 3) за помутнінням або зміною забарвлення розчину, котрі відбуваються при утворенні продуктів реакції **C** і **D**.

Фізико-хімічні методи ґрунтуються на вимірюванні певного фізико-хімічного параметра (електропровідності, оптичної густини, значень потенціалів тощо) титрованого розчину, який різко змінюється в точці еквівалентності. При визначенні точки еквівалентності цими методами одержують криві титрування, котрі відображають зміни вимірюваного фізико-хімічного параметра, що відбуваються у процесі титрування. Точку еквівалентності визначають за стрибком кривої титрування або за перетином кривих титрування.

У титриметричному аналізі об'єм розчину вимірюють, заповнюючи ним посуд відомої ємності. Одиницею об'єму в системі СІ є м³, хоча на практиці широке застосування має позасистемна одиниця літр (л) та її похідна величина – мілілітр (мл).

2. Класифікація методів титриметричного аналізу

Титриметричні методи аналізу ґрунтуються на використанні різноманітних реакцій, які мають задовольнити такі умови:

- 1) речовини, котрі вступають у реакцію, повинні реагувати в строго визначених кількісних співвідношеннях (стехіометричних відношеннях);
- 2) реакції між досліджуваною речовиною й розчином титранту мають проходити швидко та практично до кінця;
- 3) сторонні речовини, які знаходяться у зразку і переходять разом з досліджуваною речовиною у розчин, не повинні заважати титруванню досліджуваної речовини;
- 4) точка еквівалентності має фіксуватися будь-яким способом різко та точно;
- 5) реакції, якщо можливо, повинні проходити при кімнатній температурі;
- 6) титрування не має супроводжуватися побічними реакціями, що спотворюють результати аналізу.

Залежно від типу основних реакцій, котрі відбуваються між розчином титранту і розчином досліджуваної речовини, всі методи титриметричного аналізу поділяють на чотири групи.

1. **Методи нейтралізації** ґрунтуються на використанні реакцій нейтралізації.

2. **Редоксиметрія** використовує окисно-відновні реакції.

3. **Методи осадження** ґрунтуються на реакціях утворення важкорозчинних продуктів реакції.

4. **Комплексиметрія** ґрунтується на використанні реакцій комплексоутворення.

3. Техніка хімічного експерименту

У навчально-методичному посібнику [3] читати с. 98 – 115; 151 – 156; 164:

12.1. Хімічний посуд для кількісного аналізу;

12.2. Підготовка посуду для аналізу;

13. Ваги і зважування;

15.4. Техніка хімічного експерименту в титриметричному аналізі (Правила роботи з мірним посудом).

Хімічний експеримент складається з таких послідовних операцій:

1) приготування розчину титранту;

2) установлення точної концентрації розчину реагенту;

3) приготування розчину досліджуваної речовини;

4) визначення вмісту досліджуваної речовини титруванням;

5) обчислення результатів аналізу.

1. Приготування розчину титранту. Розчин реагенту точної концентрації готують із наважки, яку обчислюють за формулою

$$m = V C_{\text{екв}}(\text{В}) \cdot M_{\text{Е}},$$

де m – маса наважки речовини, г;

V – заданий об'єм розчину (об'єм колби), мл;

$C_{\text{екв}}(\text{В})$ – задана молярна концентрація еквівалента реагенту, моль/л;

$M_{\text{Е}}$ – молярна маса еквівалента реагенту, г/моль.

Наважку хімічно чистої речовини зважують у бюксі на аналітичних вагах із точністю до 0,0001 г, кількісно переносять у мірну колбу, розчиняють у дистильованій воді, доводять водою об'єм розчину до мітки, закривають колбу і ретельно перемішують уміст колби.

Кількісне перенесення наважки речовини можна здійснювати одним із двох способів.

За першим способом зважену бюксу із наважкою обережно беруть з чашки вагів і акуратно висипають його вміст через лійку в колбу. Після висипання наважки бюксу із залишками наважки знову зважують на аналітичних вагах, а з лійки змивають наважку у колбу дистильованою водою з промивальниці, починаючи з верхнього краю лійки. Наважку речовини визначають як різницю між масою бюкси з наважкою й масою бюкси після висипання наважки.

За другим способом зважену бюксу з наважкою обережно беруть з чашки вагів і акуратно висипають її вміст через лійку в колбу. Потім залишки наважки змивають з бюкси та її кришки дистильованою водою з промивальниці, стежачи за тим, щоб у колбу перенести всю наважку. Після цього змивають у колбу залишки наважки, які залишилися на стінках лійки, починаючи з верхнього краю лійки. У цьому випадку наважку речовини визначають як різницю між масою бюкси з наважкою і масою чистої сухої бюкси.

При перенесенні наважки за обома способами стежать за тим, щоб не була втрачена навіть незначна кількість речовини.

Узяття точної наважки речовини на аналітичних вагах вимагає великих витрат часу. Тому краще зважити трохи більшу або трохи меншу наважку речовини і приготувати розчин, як описувалося вище. Тоді визначають титр приготовленого розчину (T) за формулою

$$T = \frac{m_1}{V},$$

де m_1 – маса зваженої на аналітичних вагах наважки речовини, г;

V – об'єм колби, мл.

Потім визначають молярну концентрацію еквівалента приготовленого розчину ($C_{\text{екв}}^*(\text{В})$)

$$C_{\text{екв}}^*(\text{В}) = \frac{T \cdot 1000}{M_{\text{Е}}(\text{В})}.$$

У цьому випадкові обчислення можна проводити й іншим способом. Знаходять поправковий коефіцієнт (**К**) за формулою

$$K = \frac{m_1}{m},$$

де **m** – маса обчисленої за формулою наважки речовини, г;

m₁ – маса зваженої на аналітичних вагах наважки речовини, г.

Тоді молярна концентрація еквівалента приготовленого розчину (**C_{екв}^{*}(В)**) буде

$$C_{\text{екв}}^*(\text{В}) = KC_{\text{екв}}(\text{В}),$$

де **C_{екв}(В)** – задана молярна концентрація еквівалента, моль/л.

Розчин точної концентрації можна приготувати *зі стандарт-титру (фіксаналу)*. Див. навчально-методичний посібник [3] с. 157 – 158.

Приготування розчинів точної концентрації вимагає дотримання дуже точних прийомів роботи і певних практичних навичок.

Якщо речовину не можна одержати у хімічно чистому вигляді або коли вона нестійка (легко втрачає кристалізаційну воду, взаємодіє з **СО₂** повітря, поглинає воду з повітря, взаємодіє з домішками, які містяться у воді, та ін.), то готують розчини приблизної концентрації та встановлюють точну концентрацію приготовленого розчину титранту. В цьому випадкові наважку зважують на технічних вагах з точністю до 0,01 г.

2. Установлення точної концентрації розчину титранту. Концентрацію приготовленого розчину встановлюють *методом піпетування* або *методом окремих наважок*. Такі розчини називають *установленими*, оскільки їх концентрацію визначають за установчою речовиною.

Установчою речовиною називають хімічно чисту сполуку точно відомого складу, яку використовують для визначення концентрації розчину іншої речовини. Вона повинна відповідати таким вимогам:

- 1) мати кристалічну структуру;
- 2) відповідати певній хімічній формулі;
- 3) не бути гігроскопічною;
- 4) добре розчинятися;
- 5) мати велику молярну масу еквівалента (чим вона більша, тим більша точність при встановленні концентрації, оскільки при зважуванні речовини з великою молярною масою помилки зважування будуть незначними);
- б) її розчини не повинні змінювати концентрацію при зберіганні й при контакті з повітрям.

У *методі піпетування* відбирають окремі аліквоти установчої речовини, переносять їх у колби для титрування та титрують розчином реагенту відповідно до методики визначення. Титрування повторюють 3 – 4 рази. З подібних між собою результатів (*розбіжність не більша ніж 0,1 мл*) обчислюють середнє значення об'єму розчину реагенту.

Молярну концентрацію еквівалента приготовленого розчину визначають за формулою

$$C_{\text{екв}}(\mathbf{B}) = \frac{C_{\text{екв}} \mathbf{V}}{\mathbf{V}(\mathbf{B})},$$

де $C_{\text{екв}}(\mathbf{B})$ – молярна концентрація еквівалента приготовленого розчину реагенту \mathbf{B} , моль/л;

$\mathbf{V}(\mathbf{B})$ – об'єм розчину реагенту, витрачений на титрування, мл;

$C_{\text{екв}}$ – молярна концентрація еквівалента розчину установчої речовини, моль/л;

\mathbf{V} – аліквота розчину установчої речовини, мл.

У *методі окремих наважок* зважують у бюксах на аналітичних вагах окремі наважки установчої речовини. Потім наважки кількісно переносять у колби для титрування і розчиняють у невеликій кількості води. Титрують уміст колб розчином реагенту відповідно до методики визначення.

Молярну концентрацію еквівалента приготовленого розчину реагенту визначають за формулою

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

де $C_{\text{екв}}(\mathbf{B})$ – молярна концентрація еквівалента приготовленого розчину реагенту, моль/л;

m – маса окремої наважки установчої речовини, г;

$M_{\text{Е}}$ – молярна маса еквівалента установчої речовини, г/моль;

$\mathbf{V}(\mathbf{B})$ – об'єм розчину реагенту, витрачений на титрування, мл.

Для визначення беруть не менше від трьох окремих наважок установчої речовини. Для кожної наважки обчислюють молярну концентрацію еквівалента розчину реагенту, потім знаходять середнє значення концентрації, яким користуються у подальшій роботі.

При зберіганні розчинів на стінках посудини над поверхнею рідини конденсуються краплі води. Вода, що конденсується, повинна бути змішана з розчином перед його використанням.

3. Приготування розчину досліджуваної речовини. На аналітичних вагах зважують порожню бюксу, потім у неї вносять відповідну наважку досліджуваної речовини і знову зважують. Результати

зважувань записують до лабораторного журналу. За різницею визначають масу наважки досліджуваної речовини.

Наважку кількісно переносять у мірну колбу, розчиняють у дистильованій воді, доводять водою об'єм розчину до мітки, закривають колбу й ретельно перемішують її вміст.

4. Визначення вмісту досліджуваної речовини титруванням. У колбу для титрування відбирають аліквоту досліджуваної речовини, додають речовини відповідно до методики визначення (індикатори, кислоти чи луги для створення певного середовища, буферні розчини тощо). Колбу підставляють під бюретку. Під колбу підкладають аркуш білого паперу. Кінчик бюретки опускають у горло колби на 1 – 2 см. Обережно відкривають правою рукою затискач (кран) бюретки. При цьому розчин з бюретки потроху виливається у колбу.

У міру витікання розчину з бюретки вміст колби безперервно перемішують плавними круговими рухами лівою рукою. Титрування закінчують у той момент, коли додавання чергової краплі з бюретки викличе зміну забарвлення розчину в колбі для титрування.

Якщо виникають сумніви щодо правильності закінчення титрування, то користуються таким прийомом. Записують показання бюретки, додають у конічну колбу ще краплю розчину реагенту і спостерігають за зміною забарвлення. Якщо розчин у колбі не змінює забарвлення, то це свідчить про закінчення титрування. Якщо розчин змінює забарвлення, то титрування продовжують до моменту зміни забарвлення.

Після першого титрування проводять друге й третє. Подальші титрування проводять швидше від першого. Під час титрування стежать за тим, щоб розчин не розбризкувався. Не можна допускати появи крапель розчину на внутрішніх стінках колби. У цьому випадку краплі змивають дистильованою водою з промивальниці. Розведення розчину не впливає на результати титрування. Потрібно також стежити за тим, щоб краплі розчину не залишалися висіти на кінчику бюретки, оскільки об'єм висячої краплі врахується у загальний об'єм розчину, витраченого на титрування, а це призведе до помилкових результатів.

Після закінчення кожного титрування визначають за шкалою бюретки витрачений об'єм розчину реагенту і **знову заповнюють бюретку розчином реагенту до нульової позначки**. Результати титрування записують до лабораторного журналу.

Якщо результати трьох титрувань не розходяться або відрізняються не більше ніж на 0,10 мл, титрування вважають закінченим.

Якщо розходження між паралельними титруваннями перевищують це значення, то титрування повторюють доти, поки одержать не менше від трьох результатів, що не розходяться. Результати, котрі дуже відрізняються один від одного, в обчисленнях не враховують. Потім

обчислюють середнє арифметичне значення результатів титрування, які збігаються.

При титруванні потрібно користуватися правилом: об'єм витраченого на титрування розчину не повинен перевищувати ємність бюретки. Якщо для досягнення точки еквівалентності витрачається розчину більше ніж ємність бюретки, то або зменшують аліквоту досліджуваного розчину, або збільшують ємність бюретки.

Загальні прийоми титрування. У титриметричному аналізі використовують пряме титрування, зворотне титрування й непряме титрування.

Пряме титрування. Найпростіший прийом титрування полягає в тому, що до певного об'єму розчину або до точної наважки речовини **A**, яка розчинена у розчиннику, краплями доливають з бюретки розчин реагенту точної концентрації.

Точку еквівалентності встановлюють за різким зменшенням концентрації речовини **A**, яке супроводжується, наприклад, зникненням забарвлення розчину (якщо речовина **A** забарвлена), або за збільшенням концентрації речовини **B** (за появою забарвлення, якщо реагент **B** забарвлений), або за зміною забарвлення індикатора.

Якщо в результаті титрування визначено об'єм розчину реагенту **B**, витрачений на реакцію з досліджуваною речовиною **A**, можна обчислити вміст речовини **A**.

Прикладом застосування прямого методу титрування є визначення вмісту **HCl** у технічній хлоридній кислоті.

Зворотне титрування. Іноді з тих чи інших причин не можна застосувати метод прямого титрування. Тоді користуються методом зворотного титрування (титрування за залишком).

Цей прийом полягає в тому, що до певного об'єму розчину чи до певної наважки речовини **A**, яка розчинена у розчиннику, доливають точно відміряний об'єм розчину реагенту **B**, узятий у надлишку. Надлишок реагенту **B**, що не вступив у реакцію, титрують розчином іншого допоміжного реагенту **B₁** точно відомої концентрації. На титрування надлишку реагенту **B** повинно витрачатися не менше ніж 15 – 20 мл реагенту **B₁**.

Наприклад, для визначення вмісту **HCl** у хлоридній кислоті невідомої концентрації додають до неї точно відміряну кількість титрованого розчину **AgNO₃**, взятого у надлишку, а потім надлишок **AgNO₃**, який не вступив у реакцію, відтитровують стандартним розчином відповідного реагенту, який взаємодіє з іонами **Ag⁺**, що не

вступили в реакцію. Таким реагентом є NH_4SCN , котрий взаємодіє з аргентум-катионами з утворенням малорозчинної сполуки AgSCN .

Якщо реакцію зворотного титрування вести за наявності іонів Fe^{3+} , то зайва крапля розчину допоміжного реагенту B_1 викличе забарвлення розчину в рожево-червоний колір унаслідок утворення $\text{Fe}(\text{SCN})_3$. Поява рожевого забарвлення свідчить про закінчення реакції.

Як і при прямому титруванні, знаючи кількість стандартного розчину реагенту B , витраченого на реакцію з досліджуваною речовиною A , можна легко обчислити вміст речовини A .

Непряме титрування. Цей вид титрування має кілька варіантів. Найчастіше користуються варіантом, котрий називається «*титрування замісника*».

Сутність цього варіанта полягає в тому, що до досліджуваної речовини A додають допоміжний реагент B_1 , котрий реагує з нею з виділенням еквівалентної кількості нової речовини A_1 , яку відтитровують стандартним розчином основного реагенту B . Іншими словами, замість титрування досліджуваної речовини A титрують її замісник A_1 .

Наприклад, окисник KMnO_4 можна титрувати стандартним розчином відновника. Але не будь-який відновник можна для цього використати. Так, відновник $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ не можна застосовувати безпосередньо для титрування такого сильного окисника, як KMnO_4 .

Однак розчин $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ використовують для титрування такого слабого окисника, як йод. Тому попередньо діють на KMnO_4 в кислому середовищі допоміжним реагентом KI (B_1), котрий взаємодіє з KMnO_4 з виділенням йоду (A_1).

Йод виділяється в еквівалентній кількості по відношенню до KMnO_4 . Якщо відтитрувати виділений йод (замісник KMnO_4) стандартним розчином основного реагенту $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (B), то можна обчислити вміст KMnO_4 (A).

Кінець титрування визначають за допомогою розчину крохмалю. За наявності йоду крохмаль забарвлюється у синій колір. При відновленні йоду динатрій тіосульфатом синє забарвлення крохмалю зникає; в точці еквівалентності розчин повністю знебарвлюється.

Кількість витраченого на реакцію основного реагенту $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (B) еквівалентна кількості виділеного йоду (A_1). Кількість виділеного йоду

(замісника A_1) в свою чергу еквівалентна кількості $KMnO_4$ (A), яка міститься у зразку.

Знаючи, скільки основного реагенту $Na_2S_2O_3$, витраченого на реакцію з I_2 , неважко обчислити вміст досліджуваної речовини $KMnO_4$ у зразку.

5. Обчислення вмісту досліджуваної речовини. Масу досліджуваної речовини у зразку $m(A)$ обчислюють різними способами. Найпростіший з них – за молярною концентрацією еквівалента стандартного (титрованого) розчину реагенту. При обчисленні за цим способом користуються формулою

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

де $C_{\text{екв}}(B)$ – молярна концентрація еквівалента розчину реагенту, моль/л;

$V(B)$ – об'єм розчину реагенту, використаного на титрування, мл;

$M_E(A)$ – молярна маса еквівалента досліджуваної речовини, г/моль;

V_K – об'єм мірної колби, мл;

V_A – об'єм аліквотної частини розчину досліджуваної речовини, мл.

За іншим способом спочатку обчислюють молярну концентрацію еквівалента розчину досліджуваної речовини $C_{\text{екв}}(A)$ за формулою

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

а потім – масу досліджуваної речовини у мірній колбі

$$m(A) = \frac{C_{\text{екв}}(A) \cdot M_E(A) \cdot V_K}{1000}.$$

Іноді обчислюють масову частку досліджуваної речовини (ω) у зразку за формулою

$$\omega = \frac{m(A) \cdot 100\%}{m},$$

де m – наважка зразка, г.

Контрольні питання

1. Що називають титриметричним аналізом?
2. Яку речовину називають досліджуваною?
3. Що є титрантом (реагентом)?
4. Які розчини називають стандартними?
5. Дайте визначення титрування.
6. Який момент у титруванні називають точкою еквівалентності?

7. Як змінюється концентрація досліджуваної речовини і реагенту в процесі титрування?
8. Що називають кінцевою точкою титрування? Як її визначають?
9. Яким умовам повинні відповідати реакції, котрі використовуються у титриметричному аналізі?
10. Як поділяють методи титриметричного аналізу?
11. З яких послідовних операцій складається хімічний експеримент у титриметричному аналізі?
12. Як приготувати розчин титранту?
13. Якими способами здійснюється кількісне перенесення наважки?
14. Що є поправковим коефіцієнтом і для чого його використовують?
15. Як приготувати розчин точної конценорації зі стандарт-титру?
16. Дайте визначення поняття «установча речовина»? Яким вимогам вона повинна відповідати?
17. У чому полягає метод піпетування?
18. Як встановлюють точну концентрацію розчину методом окремих наважок?
19. Як готують розчин досліджуваної речовини?
20. Як визначають уміст досліджуваної речовини титруванням?
21. Як проводять пряме титрування?
22. У чому полягає зворотне титрування?
23. У чому сутність прийому титрування замісника?
24. Як обчислюють уміст досліджуваної речовини?

Тема 3.2

Методи нейтралізації

1. Загальна характеристика методу.
2. Кислотно-основні індикатори.
3. Криві титрування.
4. Індикаторні помилки титрування.

1. Загальна характеристика методу

Методи нейтралізації ґрунтуються на застосуванні реакцій нейтралізації.

Основним рівнянням процесу нейтралізації у водних розчинах є взаємодія іонів гідроксонію (або гідрогену) з іонами гідроксилу, що супроводжується утворенням слабодисоційованих молекул води:



Цей метод використовують для кількісного визначення:

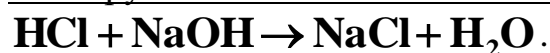
- 1) кислот (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , H_3PO_4 , CH_3COOH , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ та ін),
- 2) основ (KOH , NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ та ін.);
- 3) солей, які можуть гідролізуватися у водних розчинах (Na_2CO_3 , K_2CO_3);
- 4) сумішей ($\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH}$).

Як розчини реагентів використовують HCl і H_2SO_4 , а також NaOH і KOH . З цих речовин дуже важко приготувати розчини точної концентрації, тому спочатку готують розчини приблизної концентрації, а потім визначають їх точну концентрацію.

Як установчі речовини для кислот використовують натрій тетраборат $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ або безводний натрій карбонат Na_2CO_3 , для основ – щавлеву або бурштинову кислоти.

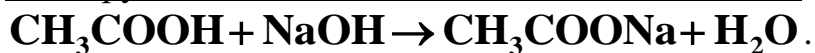
Розрізняють три випадки титрування.

1. Титрування сильної кислоти сильною основою (лугом):

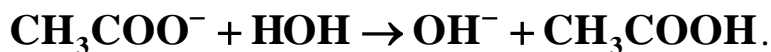
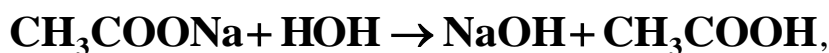


Сіль NaCl , що утворюється, не гідролізується, тому точка еквівалентності (ТЕ) знаходиться у нейтральному середовищі ($\text{pH} = 7$). $\text{pH} = 7$ – це точка нейтральності.

2. Титрування слабкої кислоти сильною основою:

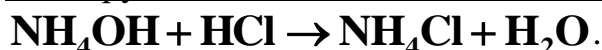


У точці еквівалентності сіль CH_3COONa гідролізується:

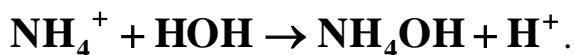
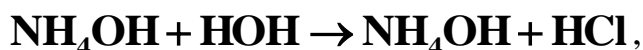


У розчині буде надлишок іонів OH^- . Тому точка еквівалентності не буде співпадати з точкою нейтральності і буде знаходитися у лужному середовищі.

3. Титрування слабкої основи сильною кислотою:



У точці еквівалентності сіль NH_4Cl гідролізується:



У розчині буде надлишок іонів H^+ . Тому точка еквівалентності не буде співпадати з точкою нейтральності і буде знаходитися у кислому середовищі.

Титрування кислотами й основами. Користуючись яким-небудь титрованим розчином, що містить іони гідроксонію (наприклад, розчином HCl), можна титрувати основи; титрованими розчинами основ титрують кислоти.

Техніка визначення полягає в тому, що до точно відміряного об'єму розчину основи (або кислоти) поступово доливають із бюретки стандартний розчин кислоти (чи основи) до настання точки еквівалентності.

Точку еквівалентності встановлюють візуально чи інструментальними методами. Для візуального визначення користуються розчинами кислотно-основних індикаторів, котрі змінюють свій колір залежно від зміни **pH** розчину. Титрування закінчують при зміні забарвлення індикатора.

Кількість основи (або кислоти), яка міститься у досліджуваному розчині, обчислюють за об'ємом титрованого розчину кислоти (чи основи), витраченого на нейтралізацію певного об'єму розчину аналізованого зразка або наважки досліджуваного продукту.

2. Кислотно-основні індикатори

Кінцеву точку титрування у методі кислотно-основного титрування фіксують за допомогою кислотно-основних індикаторів. Вони змінюють своє забарвлення залежно від зміни pH середовища (інша назва pH-

індикатори).

Як кислотно-основні індикатори використовують більше 200 органічних сполук, що відрізняються будовою, способом застосування, складом, кольоровістю. Однак усі вони мають відповідати певним вимогам.

Вимоги до кислотно-основних індикаторів:

- 1) забарвлення індикатору повинно бути інтенсивним (добре помітним);
- 2) колір індикатору повинен різко змінюватися у невеликому інтервалі **pH**;
- 3) зміна забарвлення має бути оборотним процесом;
- 4) кількість титранту, що викликає зміну забарвлення індикатору, має бути незначною.

Як правило, кислотно-основні індикатори – це органічні кислоти або основи, молекулярна й іонна форма яких відрізняється забарвленням:



кислотна	основна
форма	форма
колір I	колір II.

Згідно із сучасними уявленнями зміна забарвлення індикатору пояснюється іонно-хромофорною теорією: зміну забарвлення індикатору викликає приєднання \mathbf{H}^+ або відщеплення \mathbf{H}^+ , що призводить до зміни структури молекули індикатору (при цьому змінюються хромофорні групи, котрі є носіями забарвлення речовини).

Зміна забарвлення індикатору відбувається у певних межах pH для кожного індикатору.

Інтервал між двома значеннями pH, у якому буде відбуватися помітна зміна забарвлення індикатору, називають *інтервалом переходу забарвлення індикатору*.

Він залежить від природи індикатору. Наприклад, інтервал переходу забарвлення індикатору метиловий оранжевий знаходиться в межах від 3,2 до 4,4 pH, фенолфталеїну – від 8,2 до 10 pH.

Титрування закінчують, коли чітко спостерігається зміна забарвлення розчину. Тоді pH розчину звичайно знаходиться посередині інтервалу переходу забарвлення індикатору.

Додавання невеликої кількості кислоти або лугу до розчину змінює **pH**, але око не здатне фіксувати зміну забарвлення. Око може сприймати зміну кольору тільки при значних співвідношеннях кислотної й основної форм індикатору:

$$\frac{C_{\text{к.ф.}}}{C_{\text{о.ф.}}} \geq 10; \quad \frac{C_{\text{к.ф.}}}{C_{\text{о.ф.}}} \leq 0,1.$$

Наприклад,

$$\frac{C_{\text{к.ф.}}}{C_{\text{о.ф.}}} = \frac{91\%}{9\%} \approx 10; \quad \frac{C_{\text{к.ф.}}}{C_{\text{о.ф.}}} = \frac{9\%}{91\%} \approx 0,1.$$

На зміну забарвлення індикатору впливає і концентрація самого індикатору, температура, наявність домішок.

Для правильного вибору індикатору потрібно знати, як змінюється рН розчину в процесі титрування, особливо поблизу точки еквівалентності. Відповідь на це питання дає *крива титрування*, котра графічно показує зміну рН системи в процесі титрування.

3. Криві титрування

Метод побудови кривих титрування використовують для вивчення процесу нейтралізації та підбору індикатору. Це графічний метод: на осі ординат відкладають рН, на осі абсцис – об'єм розчину титранту. При цьому крива титрування буде характеризувати зміну рН залежно від об'єму розчину титранту. Криву титрування можна побудувати за експериментальними даними або за результатами розрахунку.

Для побудови кривої кислотно-основного титрування обчислюють значення рН розчину, який титрують, у різні моменти титрування, тобто в різних точках титрування: для вихідного розчину, для розчинів до точки еквівалентності (ТЕ), в ТЕ і після ТЕ. Такі криві титрування дещо відрізняються від реальних експериментальних кривих титрування, однак, у цілому, правильно зображують межі стрибків на кривій титрування.

Розрізняють три випадки.

1. Крива титрування сильної кислоти сильною основою.

Розглянемо титрування розчину **HCl** об'ємом 20 мл з концентрацією 0,1000 моль/л розчином **NaOH** з такою ж концентрацією. Побудуємо криву титрування за розрахунковими даними, які наведено у таблиці 1.

Таблиця 1

Результати розрахунків значення рН у різні моменти титрування розчину **HCl** розчином **NaOH**

Додано V(NaOH) , мл	C(HCl) , моль/л	C(NaOH) , моль/л	рН
0	0,1000	0	1
5	0,0600	0	1,22
10	0,0333	0	1,48
15	0,0143	0	1,84
19	0,00256	0	2,59
19,50	0,00127	0	2,90

Продовження таблиці 1

19,90	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0	3,60
19,98	$5 \cdot 10^{-5}$	0	4,3
20	10^{-7}	10^{-7}	7
20,02	0	$5 \cdot 10^{-5}$	9,7
20,10	0	$2,5 \cdot 10^{-4}$	10,4
20,50	0	0,001235	11,19
21	0	0,002439	11,39
25	0	0,01111	12,05
30	0	0,0200	12,30
35	0	0,0273	12,44

На кривій титрування (рис. 1) початкова точка має рН = 1. При додаванні розчину **NaOH** рН змінюється повільно до значення 2,90. Потім рН змінюється від 2,9 до 3,6 при додаванні невеликої кількості розчину титранту. Різка зміна рН (від 4,3 до 9,7) відбувається при додаванні від 19,98 мл до 20,02 мл розчину **NaOH**. Потім рН змінюється від 9,7 до 10,4 при додаванні невеликої кількості розчину **NaOH**.

Загальна величина зміни рН (стрибок рН) при титруванні буде від 3,6 до 10,4, тобто

$$\Delta \text{pH} = 10,4 - 3,6 = 6,8.$$

Як видно з таблиці 1 і рис. 1, в ТЕ розчин нейтральний, рН = 7. Для визначення кінцевої точки титрування (КТТ) можна використовувати такі кислотно-основні індикатори, як метиловий оранжевий (інтервал переходу забарвлення від 3,2 до 4,4 рН) та фенолфталеїн (інтервал переходу забарвлення від 8,2 до 10 рН).

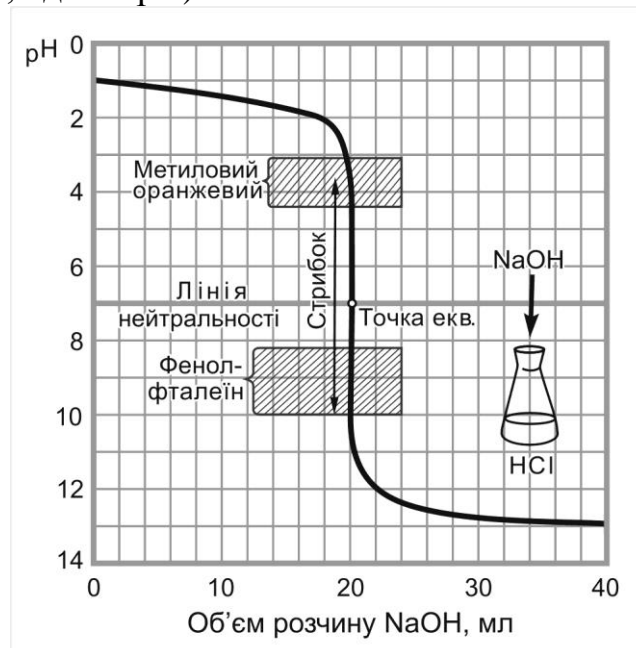


Рис. 1. Розрахована крива титрування сильної кислоти сильною основою

Отже, головне правило вибору індикатора таке: **для конкретного титрування треба застосовувати такі індикатори, інтервал переходу забарвлення яких знаходиться в межах стрибка рН на кривій титрування.**

Криву титрування сильної основи сильною кислотою будують аналогічно. Її вигляд буде подібним, тільки рН змінюватиметься від 13 (розчин до початку титрування) до 1 (у процесі додавання **HCl**).

2. Крива титрування слабкої кислоти сильною основою.

Розглянемо титрування розчину **CH₃COOH** об'ємом 20 мл з концентрацією 0,1000 моль/л розчином **NaOH** з такою ж концентрацією. Побудуємо криву титрування за розрахунковими даними, які наведено у таблиці 2.

Таблиця 2

Результати розрахунків значення рН у різні моменти титрування розчину **CH₃COOH** розчином **NaOH**

Додано V(NaOH), мл	C(CH₃COOH), моль/л	C(NaOH), моль/л	рН
0	0,1000	0	2,88
5	0,0600	0	4,28
10	0,0333	0	4,76
15	0,0143	0	5,24
19	0,00256	0	6,04
19,50	0,00127	0	6,35
19,90	2,5·10⁻⁴	0	7,06
19,98	5·10⁻⁵	0	7,76
20	0	0	8,73
20,02	0	5·10⁻⁵	9,70
20,10	0	2,5·10⁻⁴	10,40
20,50	0	0,001235	11,19
21	0	0,002439	11,39
25	0	0,01111	12,05
30	0	0,0200	12,30
35	0	0,0273	12,44

На кривій титрування (рис. 2) початкова точка має рН = 2,88. При додаванні розчину **NaOH** рН змінюється повільно до значення 6,35. Потім рН змінюється від 7,06 до 7,76 при додаванні невеликої кількості розчину титранту. Різка зміна рН від 7,76 до 9,7 відбувається при додаванні невеликої кількості титранту – від 19,98 мл до 20,02 мл. Потім рН

змінюється від 9,7 до 10,4 при додаванні невеликої кількості розчину **NaOH**.

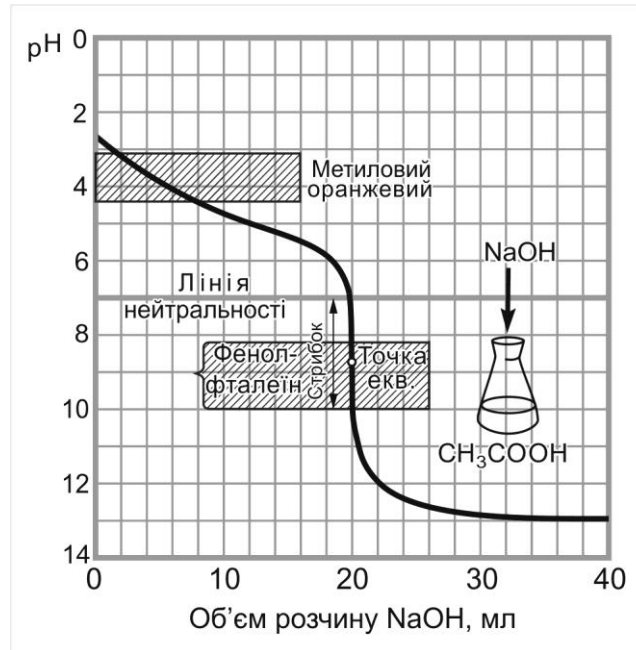


Рис. 2. Розрахована крива титрування слабкої кислоти сильною основою

Загальна величина зміни рН (стрибок рН) при титруванні буде від 7,06 до 10,4, тобто

$$\Delta \text{pH} = 10,4 - 7,06 = 3,34.$$

Як видно з таблиці 2 і рис. 2, ТЕ знаходиться у лужному середовищі, $\text{pH} = 8,73$. Для визначення КТТ можна використовувати тільки фенолфталеїн (інтервал переходу забарвлення від 8,2 до 10 рН). Індикатор метиловий оранжевий використовувати не можна, оскільки інтервал переходу його забарвлення не входить у межі стрибка рН на кривій титрування.

3. Крива титрування слабкої основи сильною кислотою.

Розглянемо титрування розчину **NH₄OH** об'ємом 20 мл з концентрацією 0,1000 моль/л розчином **HCl** з такою ж концентрацією. Побудуємо криву титрування за розрахунковими даними, які наведено у таблиці 3.

На кривій титрування (рис. 3) початкова точка має $\text{pH} = 11,12$. При додаванні розчину **HCl** рН змінюється повільно до значення 7,65. Потім рН змінюється від 6,94 до 6,24 при додаванні невеликої кількості розчину титранту. Різка зміна рН (від 6,24 до 4,30) відбувається при додаванні невеликої кількості титранту – від 19,98 мл до 20,02 мл.

Таблиця 3

Результати розрахунків значення рН у різні моменти титрування розчину NH_4OH розчином HCl

Додано $V(\text{NH}_4\text{OH})$, мл	$C(\text{NH}_4\text{OH})$, моль/л	$C(\text{HCl})$, моль/л	рН
0	0,1000	0	11,12
5	0,0600	0	9,72
10	0,0333	0	9,24
15	0,0143	0	8,76
19	0,00256	0	7,96
19,50	0,00127	0	7,65
19,90	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0	6,94
19,98	$5 \cdot 10^{-5}$	0	6,24
20	0	0	5,27
20,02	0	$5 \cdot 10^{-5}$	4,30
20,10	0	$2,5 \cdot 10^{-4}$	3,60
20,50	0	0,001235	2,81
21	0	0,002439	2,61
25	0	0,01111	1,95
30	0	0,0200	1,70
35	0	0,0273	1,56

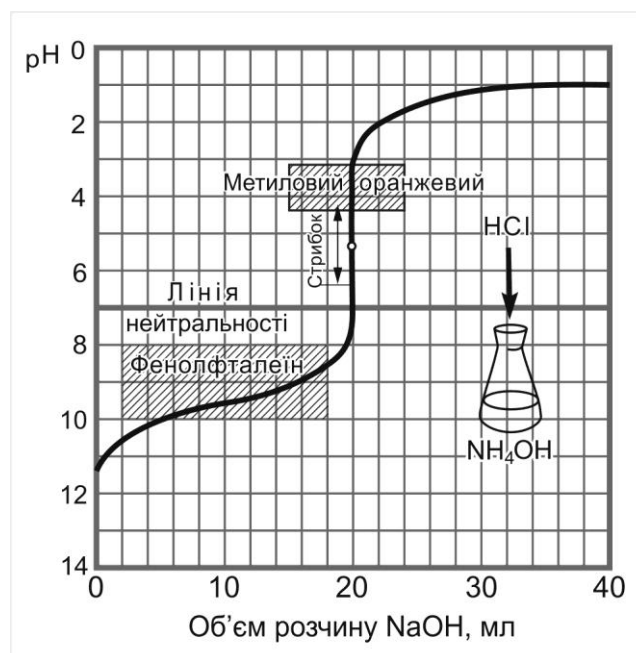


Рис. 3. Розрахована крива титрування слабкої основи сильною кислотою

Загальна величина зміни рН (стрибок рН) при титруванні буде від 6,94 до 3,60, тобто

$$\Delta \text{pH} = 6,94 - 3,60 = 3,34.$$

Як видно з таблиці 3 і рис. 3, ТЕ знаходиться в кислому середовищі, $\text{pH} = 5,27$. Для визначення КТТ можна використовувати тільки метиловий оранжовий (інтервал переходу забарвлення від 3,2 до 4,4 pH). Індикатор фенолфталеїн використовувати не можна, оскільки інтервал переходу його забарвлення не входить у межі стрибка pH на кривій титрування.

Титрування слабкої основи слабкою кислотою на практиці не використовують, оскільки стрибок pH на кривій титрування відсутній, а тому зафіксувати ТЕ неможливо.

Титрування багатоосновних кислот і багатокислотних основ. Багатоосновні кислоти і багатокислотні основи дисоціюють ступінчато. Їх криві титрування мають плавні перегини, які відповідають певним ступінням дисоціації. На рис. 4 наведено криву титрування трьохосновної кислоти H_3PO_4 розчином NaOH .

Фосфатна кислота дисоціює ступінчато:

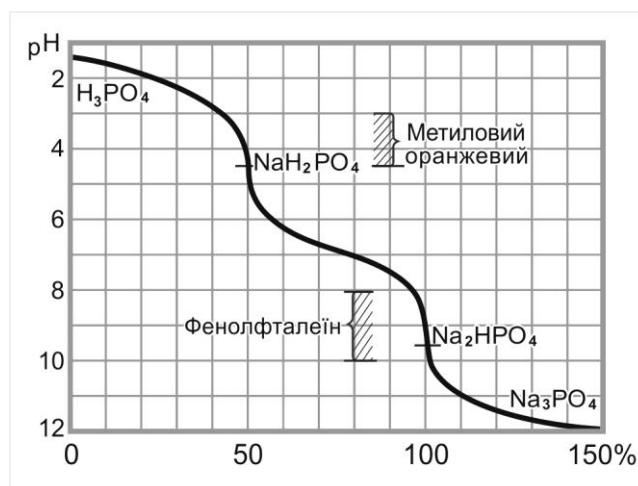
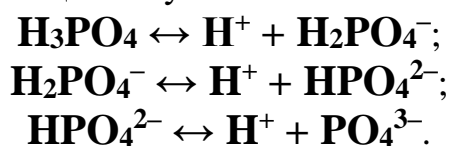


Рис. 4. Крива титрування трьохосновної кислоти H_3PO_4 розчином лугу NaOH

Перший стрибок pH на кривій титрування відповідає утворенню солі NaH_2PO_4 ; другий стрибок pH – Na_2HPO_4 ; третій стрибок pH відсутній. Як трьохосновну фосфатну кислоту титрувати не можна. Її можна титрувати або як одноосновну (за метиловим оранжовим), або як двоосновну (за фенолфталеїном).

4. Індикаторні помилки

Зміна кольору індикатора відбувається не абсолютно в ТЕ, а раніше або пізніше ТЕ. Отже, у результатах титрування буде помилка, яка називається індикаторною. Величина цієї помилки залежить від того, наскільки вдало вибрано індикатор.

Наприклад, титрують розчин **CH₃COOH** об'ємом 20 мл з концентрацією 0,1000 моль/л розчином **NaOH** з такою ж концентрацією. Для цього використовують індикатори метиловий оранжевий і фенолфталеїн.

Розглянемо титрування з метиловим оранжевим. Початкова точка титрування має рН = 2,88, метиловий оранжевий забарвлений у червоний колір. При додаванні розчину луку рН збільшується і при рН = 3,2 розчин забарвлюється в оранжевий колір. При додаванні невеликої кількості розчину **NaOH** при рН = 4,4 розчин забарвлюється у жовтий колір і не буде далі змінюватися. Титрування зупиняють при рН = 3,2, а ТЕ знаходиться при рН = 8,73. Отже, відтитрована буде не вся кислота **CH₃COOH** й індикаторна помилка може бути 75 – 85 %.

Розглянемо титрування з фенолфталеїном. У початковій точці титрування рН = 2,88 фенолфталеїн безбарвний. Колір індикатора не змінюється до рН = 8,2. При цьому рН фенолфталеїн змінює колір на рожевий. Зупиняють титрування при рН = 8,2, а ТЕ знаходиться при рН = 8,73. Отже, буде відтитрована практично вся кислота **CH₃COOH** й індикаторна помилка буде 0,1 – 1 %.

До індикаторних помилок належать такі, що викликані недотитруванням або перетитруванням досліджуваного розчину. Розрізняють 4 типи індикаторних помилок:

1) *воднева помилка титрування* обумовлена наявністю у розчині після закінчення титрування іонів **H⁺**, які залишаються у розчині в результаті недотитрування сильної кислоти сильною основою (**H⁺** недотитр.-помилка) або перетитрування сильної основи сильною кислотою (**H⁺** перетитр.-помилка);

2) *гідроксильна помилка титрування* обумовлена наявністю у розчині після закінчення титрування іонів **OH⁻**, які залишаються у розчині в результаті недотитрування сильної основи сильною кислотою (**OH⁻** недотитр.-помилка) або перетитрування сильної кислоти сильною основою (**OH⁻** перетитр.-помилка);

3) *кислотна помилка титрування* обумовлена наявністю у розчині після закінчення титрування нейтральних молекул недотитрованої слабкої кислоти (**HAn**-помилка);

4) основна помилка титрування обумовлена наявністю у розчині після закінчення титрування нейтральних молекул недотитрованої слабкої основи (**KtOH**-помилка).

Отже, якщо індикатор вибрано правильно, то індикаторну помилку не приймають до уваги. Якщо індикатор вибрано неправильно, то індикаторна помилка перевищує допустимі похибки.

Контрольні питання

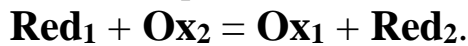
1. Яке основне рівняння процесу нейтралізації?
2. Для кількісного визначення яких речовин використовують метод нейтралізації?
3. Які розчини реагентів застосовують?
4. Які установчі речовини використовують для встановлення точної концентрації кислот і основ?
5. Які випадки титрування розрізняють?
6. У чому полягає техніка визначення методом нейтралізації?
7. Як фіксують кінцеву точку титрування?
8. Дайте визначення кислотно-основних індикаторів. Які вимоги до них ставлять?
9. Як пояснює зміну забарвлення індикатору іонно-хромовна теорія?
10. Що називають інтервалом переходу забарвлення індикатору?
11. За яких умов око може сприймати зміну забарвлення індикатору?
12. Що є кривими титрування? Для чого їх використовують?
13. Як змінюється рН розчину при титруванні сильної кислоти сильною основою?
14. Яке головне правило вибору індикатору у методі нейтралізації?
15. Чому на кривій титрування слабкої кислоти сильною основою точка еквівалентності не співпадає з точкою нейтральності?
16. Як змінюється рН розчину при титруванні слабкої основи сильною кислотою?
17. Який вигляд має крива титрування фосфатної кислоти?
18. Чому виникають індикаторні помилки титрування?
19. Які типи індикаторних помилок існують? Чим вони обумовлені?

Тема 3.3 Методи окиснення-відновлення

1. Загальна характеристика методу.
2. Класифікація методів. Установлення точки еквівалентності.
3. Криві титрування.
4. Перманганатометрія.
5. Йодометрія.

1. Загальна характеристика методу

До методів окиснення-відновлення відносять такі методи титрування, кінцева стадія яких закінчується реакціями окиснення і відновлення. По-іншому, окисно-відновне титрування супроводжується переходом електронів від відновника **Red₁** до окисника **Ox₂**:



Відновлена форма однієї речовини **Red₁**, віддаючи електрони, переходить в окиснену форму **Ox₁** тієї ж речовини. Обидві ці форми утворюють одну окисно-відновну пару **Ox₁ | Red₁**.

Окиснена форма другої речовини **Ox₂**, яка приймає участь в окисно-відновній реакції, приймає електрони і переходить у відновлену форму **Red₂** тієї ж речовини. Обидві ці форми також утворюють окисно-відновну пару **Ox₂ | Red₂**.

У будь-якій окисно-відновній реакції бере участь меншою мірою дві окисно-відновні пари.

Наприклад, перманганатометричне визначення іонів **Fe²⁺**:



10	5
10	2.

При цьому окисно-відновні пари будуть такими: **Fe³⁺ | Fe²⁺** і **MnO⁻ | Mn²⁺**.

Визначення еквівалентної маси відрізняється від інших титриметричних методів.

Розчини реагентів, які використовуються в цих методах, є розчинами або окисників, або відновників. Вони дають можливість визначати різні речовини, котрі здатні окиснюватися чи відновлюватися.

2. Класифікація методів. Установлення точки еквівалентності

В основу класифікації методів покладено окисно-відновні реакції. Назва методу походить від назви розчину реагенту **В**:

- перманганометрія – реагентом є розчин калій перманганату **KMnO₄**;
- йодометрія – реагентом є розчин вільного йоду, який дозволяє визначати як окисники, так і відновники;
- бромометрія – аналогічний йодометрії;
- хроматометрія – реагентом є розчин дикалій дихромату **K₂Cr₂O₇**;
- броматометрія – реагентом є розчин калій бромату **KBrO₃**;
- йодатометрія – реагентом є розчин калій йодату **KIO₃**;
- ванадатометрія – реагентом є розчин амоній ванадату **NH₄VO₃**.

Кінцеву точку титрування встановлюють або візуально, або фізико-хімічними методами (потенціометричним, амперметричним, кондуктометричним та ін.).

Візуальне визначення проводять:

- 1) без індикатору – за зміною забарвлення титрованого розчину, яка викликана надлишком забарвленого розчину реагенту (наприклад, калій перманганату **KMnO₄**);
- 2) за допомогою специфічного реактиву – крохмалю, котрий за наявності йоду **I₂** забарвлюється в інтенсивний синій колір, а при відновленні йоду до йодид-іонів інтенсивне синє забарвлення зникає;
- 3) за допомогою окисно-відновних індикаторів, які змінюють забарвлення залежно від величини окисно-відновного потенціалу Φ .

Окисно-відновні індикатори використовують у тих випадках, коли реагуючі речовини безбарвні або їх забарвлення є незначним. Як індикатори використовують органічні сполуки, котрі безпосередньо вступають в окисно-відновну взаємодію з реагентом.

Окисно-відновні індикатори – це сполука, яка при певному значенні окисно-відновного потенціалу розчину Φ окиснюється або відновлюється зі зміною забарвлення, тобто вона змінює своє забарвлення в точці еквівалентності або поблизу точки еквівалентності залежно від окисно-відновного потенціалу розчину.

До окисно-відновних індикаторів ставлять певні вимоги:

- 1) забарвлення окисненої і відновленої форми повинно бути різним;
- 2) колір розчину повинен змінюватися за невеликої кількості індикатора;

Продовження таблиці 4

15	5	25	0,767
19	1	5	0,82
19,9	0,1	0,5	0,88
19,99	0,01	0,05	0,94
20	0	0	1,4
20,01	–	–	1,48

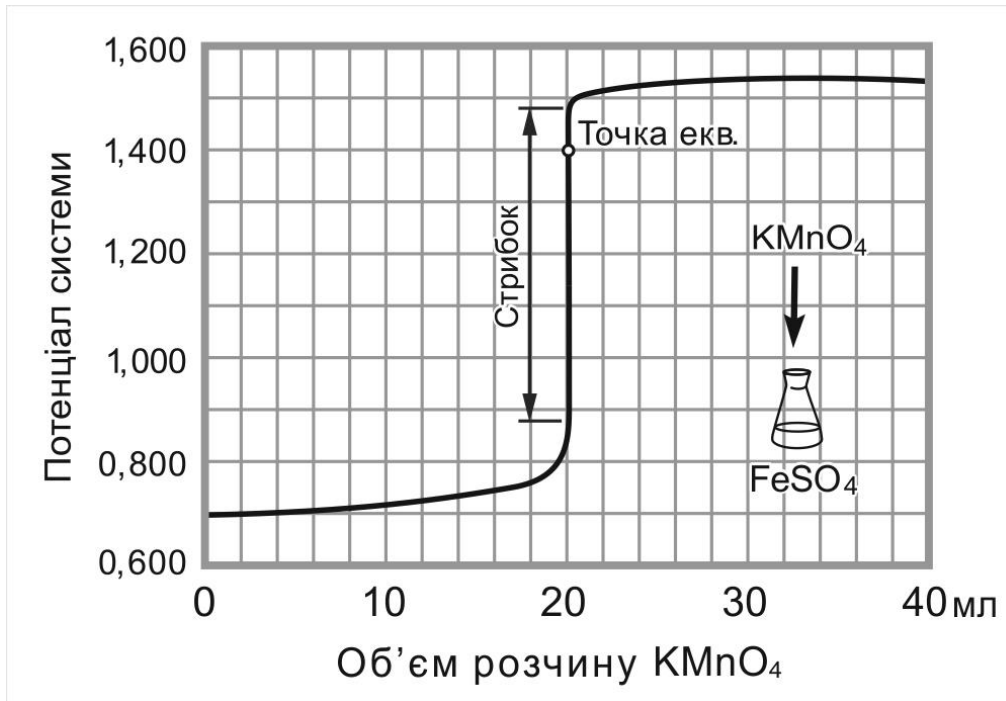


Рис. 5. Крива титрування 0,1 н. розчину FeSO_4 розчином KMnO_4 концентрації 0,1 н.

Крива титрування показує зміну редокс-потенціалу залежно від доданого об'єму розчину KMnO_4 . Вертикальний відрізок (Φ від 0,94 В до 1,4 В) називають стрибком редокс-потенціалу.

4. Перманганатометрія

Головною речовиною, котру застосовують у перманганатометрії як окисник, є калій перманганат KMnO_4 .

Звичайно титрування розчином калій перманганату проводять у кислому середовищі. Принципову схему цієї реакції можна представити таким чином:



У кожний момент титрування у розчині будуть існувати дві редокс-пари.

У результаті реакції перманганат-іони MnO_4^- відновлюються до манган(II)-катіонів Mn^{2+} . При цьому малинове забарвлення розчину зникає, що дозволяє проводити титрування розчином калій перманганату в кислому середовищі без індикаторів.

Нормальний окисно-відновний потенціал цієї системи дорівнює $\Phi^0_{\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+}} = +1,52\text{В}$.

Відновники, у яких значення окисно-відновного потенціалу менше, можуть бути окиснені калій перманганатом у кислому середовищі, й тому їх можна визначити кількісно.

Іноді титрування розчином KMnO_4 проводять у нейтральному або слабколужному розчинах. Принципову схему реакції в цьому випадку можна представити таким чином:



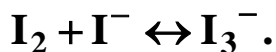
При цьому перманганат-іони MnO_4^- відновлюються до манган(IV) оксиду MnO_2 . Малинове забарвлення розчину змінюється, і спостерігається утворення коричневого осаду. Нормальний окисно-відновний потенціал цієї системи буде $\Phi^0_{\text{MnO}_4^-|\text{MnO}_2} = +0,57\text{В}$.

Кількість відновників, що можуть бути встановлені в нейтральному та слабколужному розчинах, значно менша. Фіксування кінцевої точки титрування без індикаторів утруднене, тому таке титрування проводиться значно рідше.

5. Йодометрія

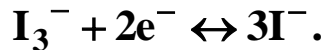
Основною речовиною, котру застосовують як окисник у йодометрії, є дийод ($\Phi^0_{\text{I}_2|2\text{I}^-} = +0,5345\text{В}$). Дийод окиснює всі відновники (SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , CN^- , SCN^- , Cr^{2+} й ін.), у яких окисно-відновний потенціал системи менший від $\Phi^0_{\text{I}_2|2\text{I}^-}$.

Кристалічний дийод малорозчинний у воді. Тому звичайно як стандартний розчин застосовують розчин дийоду у KI . При розчиненні дийоду в розчині калій йодиду утворюються іони I_3^- :

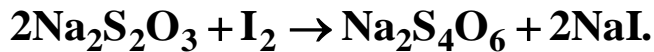


Нормальний окисно-відновний потенціал системи «трийодид – йодид» дорівнює $\varphi^0_{\text{I}_3^-|\text{I}^-} = 0,5355\text{В}$, тобто окисно-відновні потенціали систем $\text{I}_2 | 2\text{I}^-$ і $\text{I}_3^- | 3\text{I}^-$ можна вважати практично рівними.

Принципову схему реакції, що проходить при йодометричних визначеннях, можна представити таким чином:



Головною речовиною, котру застосовують як відновник у йодометрії, є натрій тіосульфат, що реагує з дійодом за рівнянням



Натрій тіосульфат використовують для титрування надлишку дійоду, який додається в процесі титрування деяких відновників, або дійоду, що утворюється при взаємодії йодидів з окисниками, наприклад:



Контрольні питання

1. Що називають окисно-відновним титруванням?
2. Як класифікують методи окисно-відновного титрування?
3. Як у методах окисно-відновного титрування встановлюють кінцеву точку титрування?
4. Які сполуки використовують як окисно-відновні індикатори? Яким вимогам вони повинні відповідати?
5. Що є інтервалом дії окисно-відновного індикатора? Пояснити на прикладі дифеніламіну.
6. Як змінюється потенціал системи на кривій титруванні розчину FeSO_4 розчином KMnO_4 ?
7. У чому сутність методу перманганатометрії?
8. Які реакції лежать в основі йодометричних визначень?

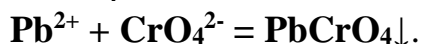
Тема 3.4

Методи осадження і комплексоутворення

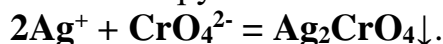
1. Загальна характеристика методу.
2. Методи осадження.
3. Комплексонометрія.

1. Загальна характеристика методу

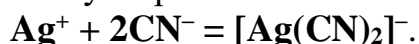
Методи осадження – це титриметричні методи, які ґрунтуються на утворенні важкорозчинних сполук. Наприклад, титрування іона Pb^{2+} іонами CrO_4^{2-} :



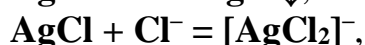
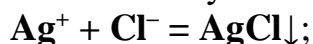
Точку еквівалентності встановлюють за допомогою іонів Ag^+ , які утворюють з надлишком іонів CrO_4^{2-} після точки еквівалентності осад червоного кольору:



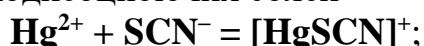
Методи комплексоутворення ґрунтуються на застосуванні реакцій комплексоутворення:



Оскільки реакції осадження супроводжуються утворенням комплексних сполук



а реакції комплексоутворення супроводжуються утворенням слабкодисоціюючих солей



то методи осадження і комплексоутворення розглядають разом.

Методи осадження класифікують за реагентом **В**, який взаємодіє з досліджуваною речовиною **А**:

аргентометрія (реагент AgNO_3);

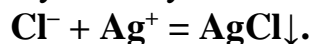
меркуриметрія (реагент $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$);

меркурометрія (реагент $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$);

тіоціанатометрія (реагент KSCN або NH_4SCN) тощо.

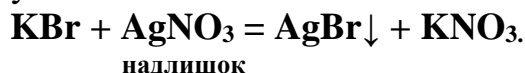
Як і у інших методах титриметричного аналізу, у методах осадження застосовують пряме і зворотне титрування.

Прямим аргентометричним *титруванням* визначають галогенід-іони при титруванні досліджуваного розчину стандартним розчином титранту-осаджувача:

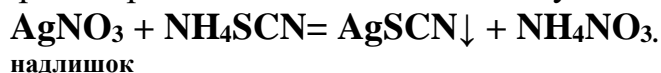


Методом *зворотного титрування* можна визначати бромід-іони у калій броміді. Для цього до досліджуваного розчину, котрий містить

бромід-іони, додають точну кількість стандартного розчину AgNO_3 у надлишку порівняно із стехіометричною кількістю. Бромід-іони осаджуються повністю:



Аргентум нітрат, який не провзаємодіяв з бромід-іонами, титрують стандартним розчином амоній тіоціанату:

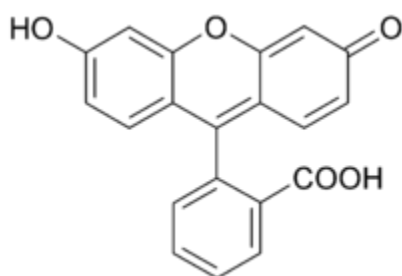


У методах осадження для встановлення точки еквівалентності (ТЕ) використовують такі індикатори: *осаджувальні, металохромні, адсорбційні*.

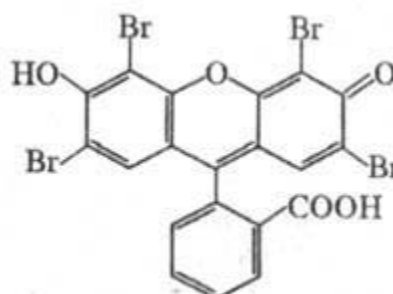
Осаджувальні індикатори – це такі індикатори, котрі виділяються з розчину у вигляді осаду в добре помітній формі в ТЕ або поблизу неї. Відома невелика кількість осаджувальних індикаторів. Прикладом може бути калій хромат, запропонований Мором для аргентометричного титрування хлорид-іонів розчином AgNO_3 .

Металохромні індикатори утворюють з титрантом забарвлені комплекси поблизу ТЕ. Один з найбільш відомих індикаторів такого типу – сіль феруму (III) – був запропонований Фольгардом для тіоціанатного титрування катіонів Ag^+ . Зазвичай як сіль феруму (III) застосовують залізоамонійний галун $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Адсорбційні індикатори – це такі індикатори, адсорбція або десорбція яких осадом супроводжується зміною забарвлення в ТЕ або поблизу ТЕ. Індикатори цього типу – це органічні речовини, які адсорбуються осадом у ТЕ і забарвлюють його, а до ТЕ не адсорбуються. Типові представники таких індикаторів – флуоресцеїн та еозин.



флуоресцеїн



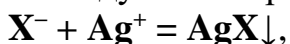
еозин

Флуоресцеїн використовують для аргентометричного титрування Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- . У розчині флуоресцеїн має жовто-зелене забарвлення, а на поверхні осаду – рожеве.

Еозин застосовують як індикатор при аргентометричному визначенні Br^- , I^- , SCN^- . Еозин у розчині має жовтувато-рожевий колір, на поверхні осаду – червоно-фіолетовий.

2. Методи осадження

Аргентометрія – метод осадження, який ґрунтується на використанні стандартного розчину AgNO_3 як титранту-осаджувача. В основі методу лежать реакції осадження



де X^- – Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- .

Як титрант використовують стандартний розчин AgNO_3 з концентрацією 0,1 або 0,05 моль/л. Аргентум нітрат у водному розчині нестійкий через окисно-відновні процеси з участю іонів Ag^+ , які окиснюють органічні домішки у воді, а також фотохімічно розкладаються на світлі. Тому спочатку готують розчин приблизної концентрації, а потім установлюють точну концентрацію за стандартним розчином натрій хлориду за наявності K_2CrO_4 як індикатора. Розчин аргентум нітрату зберігають у посудині з темного скла з шліфованим корком у темному місці.

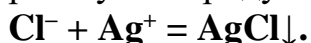
Залежно від способу проведення титрування та індикатора, котрий застосовують при титруванні, розрізняють 4 методи аргентометричного титрування: *метод Гей-Люсака*; *метод Мора*; *метод Фаянса*; *метод Фольгарда*.

Метод Гей-Люсака – пряме титрування галогенід-іонів розчином аргентум нітрату без індикатора. Закінчення титрування фіксують візуально за припиненням утворення осаду і просвітленням розчину. Метод дає дуже точні результати, але зараз використовується дуже рідко.

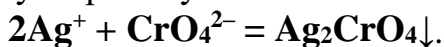
Метод Мора – пряме титрування хлорид- і бромід-іонів за наявності K_2CrO_4 .

До аліквоти досліджуваного розчину додають невелику кількість водного розчину калій хромату і титрують розчином аргентум нітрату AgNO_3 .

У процесі титрування спочатку утворюється малорозчинний білий осад аргентум хлориду:



Аргентум хлорид менш розчинний, ніж аргентун хромат, тому осад Ag_2CrO_4 не утворюється доти, поки у розчині є іони Cl^- . У ТЕ теоретично всі хлорид-іони відтитровані. Додавання декількох крапель надлишку розчину титранту AgNO_3 спричиняє утворення цегляно-червоного осаду аргентум хромату:



цегляно-червоний

Титрування закінчують при появі цегляно-червоного осаду.

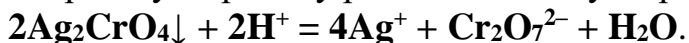
Оптимальна концентрація іонів CrO_4^{2-} у розчині при титруванні за методом Мора повинна бути приблизно 0,005 моль/л. При більшій концентрації хромат-іонів їх жовте забарвлення утруднює виявлення

цегляно-червоного осаду Ag_2CrO_4 . Зниження концентрації іонів CrO_4^{2-} призводить до перевитрат титранту, що збільшує похибку визначення. Зазвичай рекомендують готувати 5-відсотковий водний розчин K_2CrO_4 і дотримуватися методики аналізу, додаючи точно відміряну кількість індикатору в кожному конкретному випадкові.

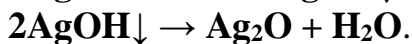
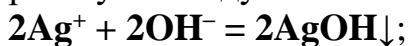
Метод Мора широко використовується для визначення іонів Cl^- , Br^- , однак визначати іони I^- і SCN^- не можна, оскільки при титруванні відбувається співосадження калій хромату з осадами AgI або AgSCN .

Попри широке використання метод Мора має низку обмежень.

Визначення проводять у межах рН від 6,5 до 10,3. За рН менше від 6,5 осад аргентум хромату розчиняється з утворенням дихромат-іонів:



За рН більше від 10,3 аргентометричне титрування не проводять через те, що в лужних розчинах солі аргентуму утворюють коричневий осад аргентум оксиду:



Якщо в розчині наявні солі амонію, то титрування проводять при рН від 6,5 до 7,2.

Визначенню заважають катіони Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , котрі утворюють осади хроматів, а також аніони PO_4^{3-} , S^{2-} , CO_3^{2-} тощо, бо утворюють осади солей аргентуму.

Окрім того, титрувати за методом Мора можна тільки безбарвні розчини, оскільки у забарвлених розчинах маскується цегляно-червоний колір осаду Ag_2CrO_4 .

Метод Фаянса – визначення хлоридів, бромідів, йодидів, ціанідів, тіоціанідів прямим титруванням розчином AgNO_3 за наявності адсорбційних індикаторів флуоресцеїну, еозину тощо.

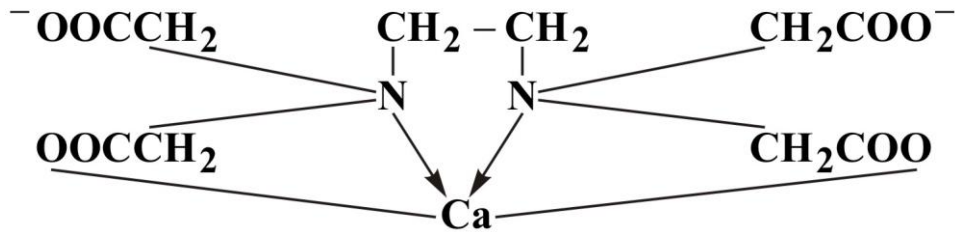
Метод Фольгарда – зворотне титрування надлишку катіонів Ag^+ розчином амоній тіоціанату NH_4SCN або калій ціанату KSCN за наявності індикатору $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

3. Комплексонометрія

Комплексонометрія – метод титриметричного аналізу, який ґрунтується на реакціях взаємодії катіонів металів-комплексоутворювачів із комплексонами. Іони металів практично миттєво взаємодіють із комплексонами й утворюють стійкі малодисоційовані розчинні у воді внутрішньокмлексні солі постійного складу.

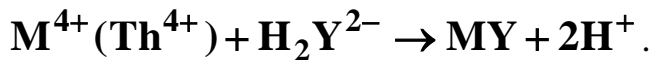
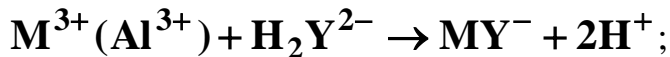
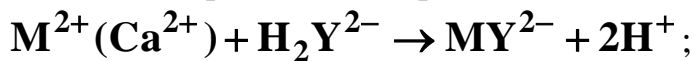
Комплексонами називають органічні сполуки – похідні амінополікарбонових кислот.

Комплексонометрія мають певні особливості: добре розчиняються у воді й органічних розчинниках; легко взаємодіють з великою кількістю катіонів,



Реакції між трилоном Б й іонами металів-комплексоутворювачів відбуваються стехіометрично, тобто у строго еквівалентних співвідношеннях. Тому він широко використовується для кількісного визначення багатьох катіонів.

При титруванні трилоном Б солей металів-комплексоутворювачів відбуваються такі реакції в завершальній стадії визначення:



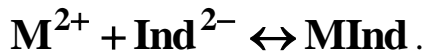
Відповідно до рівнянь, **1 еквівалент трилону Б зв'язує 1 еквівалент катіонів, незалежно від ступеня їх окиснення.**

При утворенні комплексу катіона металу з трилоном Б виділяються іони H^+ , при цьому **pH** розчину знижується і комплексна сполука не утворюється. Тому комплексонометричне титрування проводять у буферних розчинах, які відповідають певному значенню **pH**.

Точку еквівалентності у комплексонометричному титруванні можна встановлювати візуально чи фізико-хімічними методами. Для візуального визначення використовують так звані метал-індикатори. Це органічні барвники, котрі у розчині дисоціюють з утворенням аніонів Ind^{2-} , що мають колір I:



Аніони Ind^{2-} утворюють із катіонами металів розчинні у воді забарвлені комплексні сполуки



безбарвний колір I колір II

Комплексні сполуки метал-індикатора і катіонів металу мають інше забарвлення, ніж аніони метал-індикатора. Крім того, вони менш стійкі порівняно з комплексними сполуками катіонів металів та трилону Б. Тому при титруванні трилоном Б розчину, який містить забарвлену комплексну сполуку катіона металу з метал-індикатором, у точці еквівалентності спостерігається зміна забарвлення розчину:



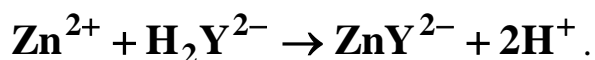
колір II безбарвний безбарвний колір I

Це пояснюється тим, що комплексна сполука індикатора і катіона металу руйнується й індикатор виділяється у вільному вигляді. Отже, метал-індикатор реагує на зміну концентрації катіонів металу так само, як кислотно-основний індикатор реагує на зміну **pH** розчину.

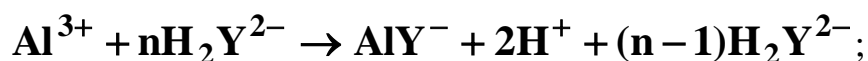
Найчастіше використовуються такі метал-індикатори: еріохром чорний Т (кислотний хром чорний спеціальний, хром чорний спеціальний ET-00, хромоген чорний ET-00, хромоген чорний ET), ксиленоловий оранжевий, кислотний хром темно-синій, мурексид тощо.

У комплексонометричному титруванні застосовують такі прийоми титрування: пряме й зворотне титрування, титрування замісника, кислотно-основне титрування.

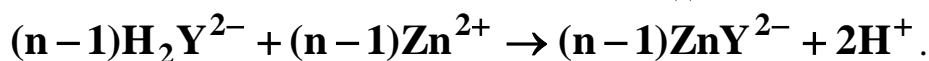
Пряме титрування використовується в тому випадку, коли для катіона існує індикатор із чітким переходом забарвлення у точці еквівалентності. Наприклад, визначення іонів цинку в ацетатному буферному розчині (**pH = 5 – 6**)



Зворотне титрування застосовується тоді, коли для катіона невідомий індикатор з чітким переходом забарвлення в точці еквівалентності. У цьому випадку до розчину додають відомий надлишок трилону Б і розчин нагрівають для закінчення реакції. Після охолодження надлишок трилону Б титрують розчином **ZnSO₄** чи **MgSO₄** за наявності індикатору на іони **Zn²⁺** або **Mg²⁺**. Наприклад, визначення катіонів **Al³⁺** при **pH = 5 – 6**:

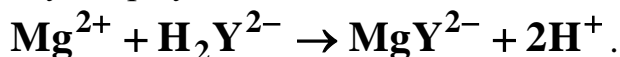


надлишок

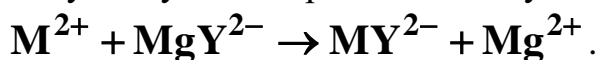


надлишок

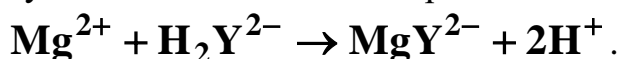
Титрування замісника ґрунтується на здатності магній-катіонів утворювати з трилоном Б менш стійкий комплекс, ніж інші катіони. Спочатку одержують магній комплексонат за відповідною методикою:



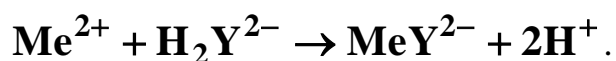
Потім у розчин із катіоном металу додають магній комплексонат. При цьому відбувається реакція обміну



Іони **Mg²⁺**, що виділилися в цій реакції, титрують розчином трилону Б за наявності індикатора



Кислотно-основне титрування базується на тому, що при взаємодії трилону Б із катіонами металу виділяється еквівалентна кількість іонів H^+ :



Катіони H^+ , які виділяються, титрують розчином лугу за наявності кислотно-основного індикатора



Контрольні питання

1. На чому ґрунтуються методи осадження і комплексоутворення?
2. Як класифікують ці методи?
3. Що називають осаджувальними, металохромними й адсорбційними індикаторами?
4. Дайте визначення аргентометрії.
5. Як проводять титрування за методом Гей-Люсака?
6. На чому ґрунтується метод Мора?
7. Які існують обмеження для титруванням за методом Мора?
8. Охарактеризуйте метод Фаянса і метод Фольгарда.
9. Що є комплексонометрією?
10. Які речовини називають комплексонами?
11. Який комплексон найчастіше застосовують на практиці?
12. Як відбувається взаємодія трилону Б з катіонами металів?
13. Чому титрування трилоном Б слід проводити у буферних розчинах з певним значенням рН?
14. Що називають метал-індикаторами?
15. Як пояснити зміну забарвлення метал-індикаторів у точці еквівалентності?
16. Як проводять пряме комплексонометричне титрування?
17. Пояснити метод зворотного комплексонометричного титрування на прикладі визначення катіонів Al^{3+} .
18. На чому ґрунтується титрування замісника у комплексонометрії?
19. Охарактеризуйте кислотно-основне комплексонометричне титрування.

Тема 4

Гравіметричний (ваговий) аналіз

1. Загальна характеристика гравіметричного аналізу.
2. Процес осадження осаду.
3. Вимоги до осадів.
4. Забруднення осадів.
5. Оптимальні умови осадження.
6. Методи підвищення точності гравіметричного аналізу.
7. Техніка гравіметричного аналізу.

1. Загальна характеристика гравіметричного аналізу

Гравіметричний (ваговий) аналіз є одним із найважливіших методів кількісного аналізу. Він мав велике значення при встановленні законів сталості складу, кратних відношень, періодичного закону тощо. Його застосовують при визначенні хімічного складу найрізноманітніших природних і технічних об'єктів, гірських порід, руди, мінералів, металів, сплавів, силікатів й інших неорганічних та органічних речовин.

Гравіметричний аналіз – це метод кількісного аналізу, який ґрунтується на точному вимірюванні маси досліджуваної речовини або її складових частин, котрі виділяються у хімічно чистому вигляді або у вигляді відповідних сполук точно відомого постійного складу.

Усі численні гравіметричні визначення можна поділити на три групи: методи виділення, осадження і відгонки.

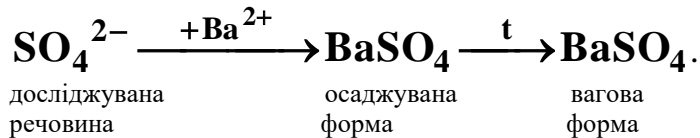
Методи виділення. У методах виділення досліджувану речовину виділяють у вільному стані з аналізованого продукту і зважують на аналітичних вагах.

Так кількісно визначають аурум у сплавах. Наважку сплаву розчиняють у царській горілці. До одержаного розчину додають пероксид водню, який відновлює іони ауруму до елементарного ауруму. Аурум, котрий виділився, відфільтровують, промивають розведеним розчином хлоридної кислоти від сторонніх домішок, уміщують разом із фільтром у попередньо зважений фарфоровий тигель, висушують, прожарюють до видалення летких домішок і після охолодження зважують. За масою ауруму визначають його вміст у сплаві.

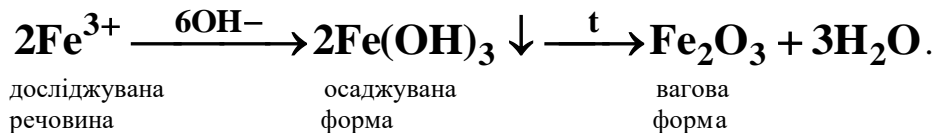
Методи осадження. У методах осадження досліджувану речовину кількісно осаджують хімічними способами у вигляді малорозчинної сполуки строго визначеного складу. Осад, який виділився, промивають, висушують і прожарюють. При цьому осад може перетворюватися в нову речовину точно відомого складу, яку і зважують на аналітичних вагах.

Тому розрізняють **осаджувану форму**, тобто форму, в якій осаджують досліджувану речовину, й **вагову форму**, тобто форму, у вигляді якої досліджувану речовину зважують.

Вагова форма може мати ту саму формулу, що й осаджувана форма. Наприклад, при визначенні сульфат-аніонів осадженням їх **Ba²⁺**-катіонами формула осаджуваної форми (осаду) і формула вагової форми при дотриманні всіх умов аналізу однакові. Схема такого визначення має вигляд

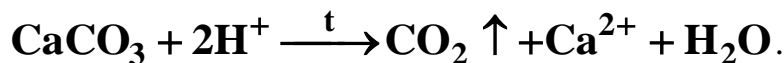


У деяких методах осадження формула вагової форми відрізняється від формули осаду. Наприклад, для визначення ферум(3+)-іонів, котрі осаджують у вигляді гідроксиду, схема визначення має вигляд



Методи відгонки. У методах відгонки досліджувану речовину кількісно відганяють у вигляді легкої сполуки. Для цього аналізований продукт або нагрівають, або діють на нього відповідним реагентом, який викликає виділення легких продуктів. Методи відгонки бувають прямі й непрямі.

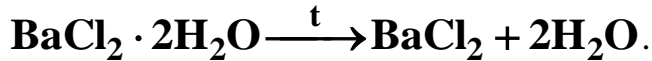
При прямих методах відгонки легку речовину поглинають спеціальним поглиначем і за збільшенням його маси обчислюють кількість досліджуваної речовини. Прикладом методу прямої відгонки є визначення **CO₂** в карбонатних породах, яке ґрунтується на розкладанні карбонатів кислотами:



Зразок карбонату розкладають у спеціальному приладі, в якому можна вловлювати **CO₂**, що виділяється. Вміст **CO₂** обчислюють за збільшенням маси поглинальної трубки, заповненої натронним вапном (**CaO + NaOH**).

У непрямих методах відгонки визначають масу залишку після повного видалення досліджуваної речовини. За різницею маси аналізованої речовини до і після відгонки обчислюють кількість досліджуваної

речовини. Наприклад, схема визначення кристалізаційної води у кристалогідраті $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ має вигляд



Непрямі методи відгонки використовують для визначення вологості матеріалів, кристалізаційної води в кристалогідратах, втрат при прожарюванні тощо.

Гравіметричні методи широко використовуються при виконанні науково-дослідницьких робіт для порівняння аналітичних даних, одержаних різними методами, а також мають велике значення при арбітражних (спірних) аналізах. За допомогою гравіметричного аналізу проводять визначення з точністю до 0,01 – 0,005 %, що перевищує точність титриметричних методів.

Однак суттєвим недоліком гравіметричного аналізу є велика тривалість визначення, що набагато перевищує тривалість визначення титриметричними методами аналізу. Тому методи гравіметричного аналізу втратили своє колишнє значення, і на практиці їх замінюють сучасними експресними хімічними й фізико-хімічними методами.

2. Процес осадження осаду

Схематично процес осадження з утворенням кристалічного осаду має такий вигляд:

осаджувана речовина → осаджувач → первинний осад;

первинний осад → вторинний (дозріваючий) осад.

дрібні кристали

великі кристали

Останній процес називають *дозріванням осаду*.

Якщо осад знаходиться у маточному розчині (розчині, в якому він утворився), то при дозріванні одночасно відбувається два процеси: утворення осаду і розчинення осаду. Найменші кристали первинного осаду постійно розчиняються і при перенасиченні розчину осаджуються на більших кристалах осаду. Цей процес і призводить до розчинення дрібних і росту великих кристалів.

3. Вимоги до осадів

Осади у гравіметричному аналізі мають відповідати таким вимогам:

1) бути нерозчинними у середовищі, з якого їх осаджують (уважають практично нерозчинною сполуку, якщо її розчинність менша ніж 10^{-5} моль/л, але і в цьому випадку осад частково розчиняється);

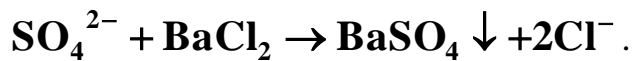
- 2) вагова форма повинна відповідати певному хімічному складові;
- 3) осади мають бути кристалічної структури і хімічно чистими (мати мінімальну здатність до забруднення і не захоплювати з розчину сторонні домішки).

4. Забруднення осадів

Причиною забруднення осадів є *співосадження*: при утворенні осаду співосаджуються речовини, котрі добре розчинні в цьому розчиннику.

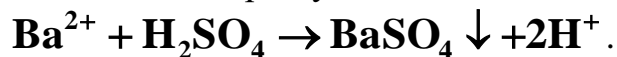
Розглянемо два випадки.

1. Визначають сульфат-іон у вигляді BaSO_4 :



У системі є осад BaSO_4 і у розчині – іони Ba^{2+} та Cl^- , оскільки осаджувач додають у надлишку. Спочатку на осад BaSO_4 осаджуються іони Ba^{2+} , потім протиіони Cl^- (осад повинен бути електронейтральним). Отже, осад BaSO_4 буде забруднений BaCl_2 .

2. Визначають іон барію у вигляді BaSO_4 :



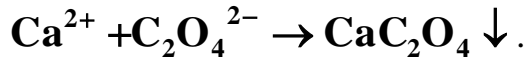
У системі є осад BaSO_4 і у розчині – іони SO_4^{2-} та H_3O^+ , оскільки осаджувач додають у надлишку. Спочатку на осад BaSO_4 осаджуються іони SO_4^{2-} , потім протиіони H_3O^+ (осад повинен бути електронейтральним). Отже, осад BaSO_4 буде забруднений H_2SO_4 .

При співосадженні відбуваються такі процеси:

- 1) *адсорбція* – поглинання домішок поверхнею осаду після утворення осаду. Адсорбція залежить від величини поверхні осаду: чим більша поверхня осаду, тим більша адсорбція. Оскільки аморфні осади мають значно більшу поверхню, ніж кристалічні осади, то легше забруднюються домішками;
- 2) *оклюзія* – захоплення осадом розчинних домішок і молекул розчинника із розчину. Під час швидкого формування осаду рівновага в системі не встигає встановитися і тому домішки залишаються всередині кристалу. Отже, забруднення відбувається по всій масі осаду;
- 3) *ізоморфне співосадження* – у кристалічній гратці іони одного елемента можуть заміщуватися близькими за розмірами іонами іншого елемента. Утворюються змішані кристали, які називають твердими розчинами. Наприклад, якщо осаджують іони Ba^{2+} у вигляді BaSO_4 ($R = 0,143$ нм) за наявності іонів Ra^{2+} ($R = 0,152$ нм), то осад BaSO_4

буде забруднений BaSO_4 (у кристалах BaSO_4 іони Ba^{2+} заміщуються іонами Ra^{2+} як близькими за розміром радіусів);

4) *післяосадження* – осадження домішок на поверхні осаду, формування якого вже закінчилося. Наприклад, визначають іони Ca^{2+} у вигляді CaC_2O_4 :



У процесі осадження утворюється первинний осад, приблизно через 1 год на поверхні осаду осаджуються іони $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, які є у надлишку. На поверхні осаду підвищується концентрація іонів $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Якщо у розчині наявні іони Mg^{2+} , то навіть за незначної концентрації цих іонів на поверхні осаду формується тверда фаза MgC_2O_4 .

Для одержання незабруднених осадів їх *промивають* і *переосаджують*.

Якщо причиною забруднення осаду є адсорбція або післяосадження, то осад промивають промивною рідиною. Для зменшення розчинності осаду до промивної рідини додають одноіменні іони (краще промивати розчинами амонійних солей, оскільки вони розкладаються при нагріванні).

Якщо причиною забруднення осаду є оклюзія або ізоморфне співосадження, то осад переосаджують: його розчиняють у іншому розчиннику або у воді при нагріванні і знову осаджують.

5. Оптимальні умови осадження

За структурою осади бувають кристалічні й аморфні. Для одержання мінімально забруднених осадів слід дотримуватися оптимальних умов осадження.

Оптимальні умови осадження кристалічних осадів:

- 1) осадження вести з розведених розчинів розведеним розчином осаджувача;
- 2) додавати осаджувач повільно краплями;
- 3) перемішувати розчин;
- 4) проводити осадження з гарячих розчинів гарячим розчином осаджувача.

Дотримання цих умов дає можливість одержати кристалічні осади високої якості.

Оптимальні умови осадження аморфних осадів:

- 1) осадження потрібно вести з гарячого розчину і за наявності електроліту-коагулянту, щоб не утворювалися колоїдні розчини;
- 2) для зменшення адсорбції осадження ведуть з концентрованих

розчинів;

- 3) після осадження до розчину з осадом доливають приблизно 100 мл води і суміш перемішують, при цьому частина адсорбованих іонів переходить у розчин;
- 4) осад не рекомендується залишати у маточному розчині на довгий час.

6. Методи підвищення точності гравіметричного аналізу

При виконанні гравіметричного аналізу потрібно не тільки одержати осад певної форми, але й створити умови для більш повного осадження.

Для цього слід перш за все зменшити розчинність сполуки, яку осаджують. Для цього додають надлишок одноіменних іонів.

Наприклад, для зменшення розчинності BaSO_4 додають у розчин або катіони Ba^{2+} , або аніони SO_4^{2-} . Якщо осаджують іони Ba^{2+} , то додають надлишок іонів SO_4^{2-} . Якщо осаджують іони SO_4^{2-} , то додають надлишок іонів Ba^{2+} . Тому осаджувача беруть у 1,5 раза більше від теоретично обчисленого.

Окрім того, потрібно підвищити специфічність реакції. Для цього:

- 1) видаляють або зв'язують у стійкі комплекси сторонні іони, котрі осаджуються цим осаджувачем;
- 2) створюють відповідне **pH** розчину.

Для визначення тієї чи іншої складової частини застосовують різні методики аналізу. Вибір методики аналізу визначається метою. Якщо потрібно провести аналіз швидко, то користуються простішою методикою, яка потребує менше часу. Якщо аналіз слід провести дуже точно, то використовують більш точну методику, котра потребує більше часу.

Для підвищення точності гравіметричного аналізу:

- 1) проводять паралельні визначення;
- 2) вводять поправку на «сліпий» дослід.

Паралельні визначення проводять з однієї проби досліджуваної речовини: зважують три наважки, розчиняють в окремих склянках, осаджують і проводять далі всі операції за методикою. Результати паралельних визначень не мають дуже відрізнятися між собою. Проведення паралельних визначень виключає випадкові грубі помилки в роботі.

Поправку на «сліпий» дослід визначають так: у склянку без наважки досліджуваної речовини наливають дистильовану воду, осаджувач і далі проводять усі операції як для досліджуваної речовини. Роботу із «сліпим» дослідом виконують паралельно з основною роботою. Результат «сліпого» дослідження віднімають від одержаного експериментального результату.

7. Техніка гравіметричного аналізу

При виконанні гравіметричного аналізу потрібно дотримуватися певних правил і послідовності виконання прийомів хімічного експерименту.

Гравіметричний аналіз потрібно проводити дуже ретельно, стежачи за тим, щоб не було втрачено навіть невеликої кількості досліджуваної речовини. Окрім того, вагову форму слід одержати у хімічно чистому вигляді. Для цього з осаду видаляють усі домішки спочатку промиванням, а потім висушуванням або прожарюванням так, щоб вагова форма мала точно відомий склад, який виражається хімічною формулою.

Послідовність виконання прийомів гравіметричного аналізу така:

- 1) підготовка посуду до аналізу;
- 2) обчислення наважки досліджуваної речовини;
- 3) обчислення об'єму осаджувача;
- 4) доведення тигля до постійної маси;
- 5) зважування і розчинення наважки;
- 6) приготування розчину осаджувача;
- 7) осадження;
- 8) фільтрування і промивання осаду;
- 9) висушування і прожарювання осаду;
- 10) зважування вагової форми;
- 11) обчислення результатів аналізу.

Методики визначення детально описані у навчально-методичному посібнику [3].

Контрольні питання

1. На чому ґрунтується гравіметричний аналіз?
2. Як виконують метод виділення?
3. Як проводять гравіметричне визначення методом осадження?
4. Що називають осаджуваною і ваговою формою?
5. Чому у деяких методах осадження формула вагової форми відрізняється від формули осаду?
6. У чому полягають прямі та непрямі методи відгонки?
7. Які переваги і недоліки має гравіметричний аналіз?
8. Як відбувається процес осадження кристалічного осаду?
9. Які вимоги ставлять до осадів у гравіметричному аналізі?
10. Що відбувається при дозріванні осаду?
11. Чому відбувається забруднення осадів?
12. Які процеси протікають при співосадженні?
13. Що потрібно зробити для одержання незабруднених осадів?
14. Які оптимальні умови осадження кристалічних й аморфних осадів?

15. Що потрібно зробити для більш повного осадження?
16. Як підвищити точність гравіметричного аналізу?
17. Яка послідовність виконання прийомів гравіметричного аналізу?

Тема 5

Фізичні та фізико-хімічні методи аналізу

- 1. Класифікація фізичних та фізико-хімічних методів аналізу.**
- 2. Основні фізико-хімічні методи аналізу.**
- 3. Фотоколориметричний аналіз.**

1. Класифікація фізичних та фізико-хімічних методів аналізу

Усі методи кількісного аналізу поділяють на хімічні, фізичні та фізико-хімічні.

Титриметричний та гравіметричний методи аналізу, які належать до хімічних методів, мають деякі недоліки:

- 1) необхідність видалення домішок;
- 2) порівняно невелика чутливість (для титриметричного аналізу – 10^{-4} %, для гравіметричного – 10^{-2} %), що не дозволяє використовувати ці методи для визначення малих кількостей речовини;
- 3) великі затрати часу.

Фізичні та фізико-хімічні методи аналізу відрізняються чутливістю (для спектро- і фотоколориметричного аналізу – 10^{-3} %, для методу нейтронного активаційного аналізу – 10^{-9} %) й експресністю. Для аналізу потрібна невелика кількість речовини, проведення аналізу відбувається за кілька хвилин, часто не потрібно відділяти інші компоненти суміші.

Але фізичні та фізико-хімічні методи мають малу точність (5 – 10 %), особливо порівняно з гравіметричним (0,01 %) і титриметричним (0,1 %) методами аналізу.

Фізичні та фізико-хімічні методи аналізу поділяють на:

- 1) електрохімічні;
- 2) спектральні (оптичні);
- 3) хроматографічні;
- 4) радіометричні;
- 5) мас-спектрометричні;
- 6) радіофізичні.

2. Основні фізико-хімічні методи аналізу

1. Електрохімічні методи. До електрохімічних методів належать методи, які ґрунтуються на вимірюванні та реєстрації електричних параметрів систем (кількості електричного струму, сили струму, електропровідності, потенціалу електрода тощо), які змінюються в результаті хімічної реакції.

До них належать:

– електрогравіметричний аналіз;

- кондуктометрія;
- потенціометрія;
- полярометрія;
- кулонометрія.

Електрогравіметричний аналіз ґрунтується на виділенні з розчинів електролітів речовин, які осаджуються на електродах при проходженні через розчин електричного струму. За масою речовини, яка виділилася на електроді, роблять висновок про вміст речовини у розчині.

Кондуктометрія ґрунтується на вимірюванні електропровідності розчинів, котра змінюється внаслідок хімічної реакції і залежить від природи електроліту, його концентрації і температури розчину.

Потенціометрія. У цьому методі вимірюється потенціал зануреного у розчин електрода, який змінюється в результаті хімічної реакції. Потенціал електроду залежить від температури розчину і концентрації іонів у розчині при інших постійних умовах вимірювання.

Полярографія ґрунтується на вимірюванні струму, що змінюється залежно від прикладеної напруги в процесі електролізу в умовах, коли один з електродів (катод) має дуже малу поверхню (електрод, котрий поляризується), а другий (анод) – велику поверхню (електрод, який не поляризується).

Кулонометрія ґрунтується на вимірюванні кількості струму, який витрачено на електроліз певної кількості речовини при постійному потенціалі, що відповідає потенціалу виділення цього елемента. В основі цього методу лежить закон Фарадея.

2. Спектральні (оптичні) методи ґрунтуються на вимірюванні і реєстрації оптичних характеристик системи, які змінюються в результаті протікання хімічної реакції.

До них належать:

- емісійний спектральний аналіз;
- атомно-адсорбційний спектральний аналіз;
- адсорбційна спектроскопія.

Емісійний спектральний аналіз – це метод аналізу, що ґрунтується на вивченні емісійних спектрів елементів досліджуваної речовини, які виникають під дією електричної дуги або високовольтної іскри. Цей метод дозволяє встановити, які саме хімічні елементи і у яких співвідношеннях входять до складу досліджуваної речовини.

Атомно-адсорбційний спектральний аналіз ґрунтується на здатності вільних атомів металу поглинати у полум'ї світлову енергію за характерної для кожного елемента довжини хвилі.

Адсорбційна спектроскопія ґрунтується на вивченні спектрів поглинання речовини, які є індивідуальною характеристикою. Вона включає спектрофотометричний та колориметричний методи.

До оптичних методів належать також рефрактометричний метод (вимірювання коефіцієнта заломлення світла) і полярографічний метод (вимірювання обертання площини поляризації світла).

3. Хроматографічні методи ґрунтуються на вимірюванні різної адсорбції (адсорбція – вибіркоче поглинання) речовин різними адсорбентами у двофазних системах «тверда фаза – рідина (газ)» або «рідка фаза – рідина (газ)» у динамічних умовах, коли перша фаза нерухома, а друга – рухома.

Хроматографічні методи класифікують за різними ознаками:

- за середовищем – газова і рідинна;
- за механізмом розділення – молекулярна, іонообмінна, осадова, розподільча;
- за технікою проведення розділення – колонкова, капілярна, тонкошарова, на папері.

4. Радіометричні методи ґрунтуються на вимірюванні випромінювання радіоактивних елементів, яке реєструється спеціальною радіотехнічною апаратурою (лічильники Гейгера – Мюллера).

До них належать:

- метод прямого радіометричного визначення;
- радіометричне титрування;
- метод ізотопного розведення;
- активаційний аналіз;
- фотонейтронний метод тощо.

5. Мас-спектрометричний метод аналізу ґрунтується на визначенні окремих іонізованих атомів, молекул, радикалів шляхом розділення потоків іонів, які містять частинки з різним співвідношенням маси до заряду. Розділення потоків відбувається в результаті комбінованої дії електричного і магнітного поля.

6. Радіофізичні методи ґрунтуються на використанні фізичних явищ, які проявляються при взаємодії речовини й електромагнітного поля. У цих методах досліджують електричні та магнітні характеристики речовини за допомогою спеціальних радіофізичних приладів.

До них належать:

- високочастотне титрування;
- метод електронного парамагнітного резонансу (ЕПР);
- метод ядерного магнітного резонансу (ЯМР);
- метод ядерної гамма-резонансної спектроскопії (ЯГР-спектроскопія) тощо.

3. Фотоколориметричний аналіз

Фотоколориметричний аналіз – це частина абсорбційної спектроскопії, яка охоплює видиму область спектра. Цей метод

ґрунтується *на залежності між інтенсивністю забарвлення розчину і концентрацією речовини у розчині*. Для визначення використовують або забарвлення самого елемента (іона), або забарвлення сполуки, в яку переводять цей елемент (іон). Якщо елемент не забарвлений і його не можна перевести у забарвлену сполуку, тоді використовують непрямі методи.

Фотоколориметричні методи відрізняються від інших фізико-хімічних методів:

- 1) універсальністю (на всі елементи, крім інертних газів);
- 2) високою чутливістю (можна визначати макрокількості 1 – 50 % і мікрокількості 10^{-6} – 10^{-8} %);
- 3) точність більша, ніж точність інших інструментальних методів);
- 4) доступністю (фотоелектроколориметри порівняно недорогі).

Фотоколориметрія ґрунтується на законах світлопоглинання Ламберта – Бугера – Бера.

Коли потік світла (з інтенсивністю I_0) падає на кювету з розчином, то частина його (з інтенсивністю $I_{\text{від}}$) відбивається від поверхні кювети, частина (з інтенсивністю $I_{\text{пог}}$) поглинається розчином і частина (I) пройде крізь нього (рис. 6). Тому між цими величинами буде така залежність:

$$I_0 = I_{\text{від}} + I_{\text{пог}} + I.$$

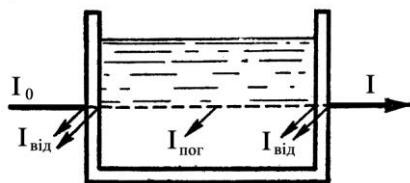


Рис. 6. Проходження світлового потоку крізь забарвлений розчин

При користуванні однією і тією ж кюветою, що найчастіше буває на практиці, інтенсивність відбитого світла постійна. Крім цього, для водних розчинів, із котрими зазвичай мають справу в колориметрії, величина $I_{\text{від}}$ невелика й нею можна знехтувати.

Тоді

$$I_0 \approx I_{\text{пог}} + I.$$

$I_{\text{пог}}$ залежить від наявності в розчині молекул або іонів речовини, та безпосередньо цю величину визначити не можна. Її визначають за різницею між інтенсивностями падаючого світла (I_0) і світла, котре пройшло через досліджуваний розчин (I)

$$I_{\text{пог}} = I_0 - I.$$

Інтенсивності падаючого світлового потоку I_0 та світлового потоку I , який пройшов через розчин, визначають експериментально.

Таким чином, при проходженні через розчин світловий потік утрачає тим більшу інтенсивність, чим більше молекул або іонів буде в розчині. Тому ступінь послаблення світлового потоку буде залежати не тільки від природи речовини, але і від концентрації (C) та товщини шару (b).

Ця залежність виражається законом Бугера – Ламберта: шари речовини однакової товщини завжди поглинають одну й ту саму частину падаючого на них світлового потоку:

$$I = I_0 e^{-kb},$$

де I – інтенсивність світлового потоку після проходження через розчин;

I_0 – інтенсивність падаючого світла;

e – основа натуральних логарифмів;

b – товщина шару;

k – коефіцієнт поглинання.

Цю формулу можна записати, застосувавши десяткову систему логарифмів

$$I = I_0 \cdot 10^{-kb}.$$

Закон Бугера – Ламберта справедливий для монохроматичного світла (для світла з певною довжиною хвилі). Бер вивчив зміну поглинання світлового потоку шаром речовини постійної товщини при зміні концентрації і встановив, що поглинання прямо пропорційне концентрації речовини:

$$k = \epsilon C,$$

де C – концентрація поглинаючої речовини;

ϵ – коефіцієнт пропорційності, який залежить від природи розчиненої речовини, температури, розчинника і довжини хвилі світла.

Об'єднавши формули, одержимо математичне вираження закону Бугера – Ламберта – Бера

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon C b}$$

або
$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon C b}.$$

Відношення $\frac{I}{I_0}$ називають пропусканням і позначають T :

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Його значення можуть змінюватися від 0 до 1. Іноді цю величину виражають у %.

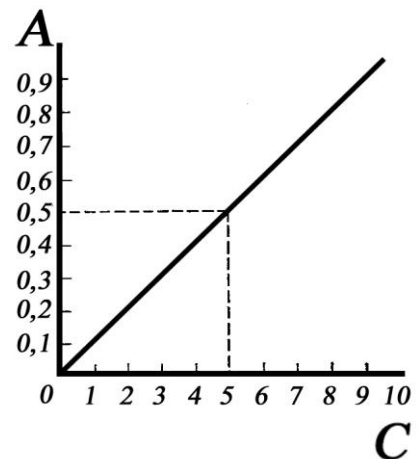
Величину $\lg \frac{1}{T}$ називають оптичною густиною або поглинанням:

$$A = \lg \frac{1}{T} = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon C b.$$

Вона може мати будь-які додатні значення від 0 до ∞ , але сучасні прилади дозволяють вимірювати A не більше ніж 2. Якщо концентрація C виражена в моль/л, b – у см, то ϵ називають молярним коефіцієнтом поглинання. Тоді, згідно з попереднім рівнянням, **оптична густина A буде прямо пропорційною молярному коефіцієнту поглинання ϵ , концентрації поглинаючої речовини C і товщині шару розчину b .**

Якщо розчин підпорядковується закону Бугера – Ламберта – Бера, то графік, який виражає залежність оптичної густини A від концентрації, буде прямою лінією, що йде з початку координат (рис. 7). Якщо ж розчин цьому закону не підпорядковується, то прямолінійність порушується і залежність між оптичною густиною і концентрацією розчину буде мати вигляд вигнутої лінії.

Рис. 7. Графік залежності оптичної густини від концентрації розчину



- Причини відхилення від закону Ламберта – Бугера – Бера:
- 1) хімічні причини – протікання в системі реакцій полімеризації, гідролізу, ступінчатого комплексоутворення;
 - 2) фізичні причини – немонохроматичність світла, мутність розчину, відсутність прямолінійної характеристики для фотоелемента.

Для перевірки будують графік $T - C$ або $A(\epsilon) - C$.

Інтенсивність забарвленого розчину можна визначати візуально й інструментально.

У візуальних методах оцінювання інтенсивності забарвлення роблять неозброєним оком.

В інструментальних методах для оцінювання інтенсивності забарвлення використовують фотоелектроколориметри та спектрофотометри.

Усі інструментальні методи ґрунтуються на проходженні світлового потоку крізь кювету, яка заповнена досліджуваним розчином. Світловий потік, котрий пройшов крізь кювету, сприймається фотоелементом. У ньому світлова енергія перетворюється на електричну, яку сприймає чутливий гальванометр.

Дослідження проводять такими методами:

- 1) метод порівняння;
- 2) метод калібрувального графіка;
- 3) метод добавок;
- 4) диференціальний метод.

У фотометричних визначеннях дуже поширеним є метод калібрувального графіка. Для побудови калібрувального графіка вимірюють оптичну густину кількох робочих розчинів з відомою концентрацією досліджуваної речовини, які готують зі стандартного розчину. За одержаними експериментальними даними будують графік залежності оптичної густини від концентрації. Калібрувальний графік повинен бути прямолінійним і проходити через початок координат. Потім вимірюють оптичну густину розчину невідомої концентрації. За значенням оптичної густини по калібрувальному графіку знаходять концентрацію досліджуваної речовини.

Більш розлого матеріал про фізичні та фізико-хімічні методи аналізу подано в [2].

Контрольні питання

1. Які недоліки мають хімічні методи аналізу?
2. Які переваги і недоліки фізичних і фізико-хімічних методів аналізу порівняно з хімічними методами?
3. Як поділяють фізичні і фізико-хімічні методи аналізу?
4. Охарактеризуйте електрохімічні методи аналізу.
5. На чому ґрунтуються спектральний (оптичний) аналіз? Які методи до нього належать?
6. Що називають хроматографічними методами аналізу і як їх класифікують?
7. На чому ґрунтуються радіометричний, мас-спектрометричний і радіофізичний методи аналізу?
8. Що лежить в основі фотоколориметричного аналізу?

9. Чим відрізняється фотоколориметричний аналіз від інших фізико-хімічних методів аналізу?
10. На яких законах ґрунтується фотоколориметрія?
11. Як сформулювати об'єднаний закон Бугера – Ламберта – Бера?
12. Що є оптичною густиною? Від чого вона залежить?
13. Яка залежність між оптичною густиною і концентрацією розчину?
14. Які причини відхилення від закону Бугера – Ламберта – Бера?
15. Як визначають інтенсивність забарвленого розчину?
16. Якими методами проводять фотометричний аналіз?
17. Як проводять визначення невідомої концентрації речовини за методом калібрувального графіка?

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

Основна

1. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика). Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. Москва : Высш. шк., 2003. 615 с.
2. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика). Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. Москва : Высш. шк., 2003. 559 с.
3. Буныкіна Н. В., Стороженко Д. О., Іваницька І. О. Лабораторний практикум з аналітичної хімії : навч.-метод. посіб. Полтава : ПолтНТУ, 2013. – 218 с.

Додаткова

1. Кузьма Ю. Б., Ломницька Я. Ф., Чабан Н. Ф. Аналітична хімія. Львів : Видавничий цент ЛНУ ім. Івана Франка, 2001. 297 с.
2. Сегеда А. С. Аналітична хімія. Якісний аналіз. Київ : ЦУЛ, 2002. 524 с.
3. Логинов Н. Я., Воскресенский А. Г., Солодкин И. С. Аналитическая химия. Москва : Просвещение, 1975. 478 с.
4. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ, книга первая. Москва : Химия, 1976. 472 с.
5. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ, книга вторая. Москва : Химия, 1976. 480 с.

ЗМІСТ

Програма навчальної дисципліни	3
Вступ	6
Змістовий модуль 1. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ	9
Тема 1. Якісний аналіз	9
1.1. Основні поняття якісного аналізу	9
1.2. Реакції, які використовують у якісному аналізі	14
1.3. Методи якісного аналізу	20
Змістовий модуль 2. КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ	25
Тема 2. Вступ до кількісного аналізу	25
Тема 3. Титриметричний аналіз	32
3.1. Загальна характеристика титриметричного аналізу	32
3.2. Методи нейтралізації (кисотно-основного титрування) . .	43
3.3. Методи окиснення-відновлення	54
3.4. Методи осадження і комплексоутворення	60
Тема 4. Гравіметричний (ваговий) аналіз	68
Тема 5. Фізичні та фізико-хімічні методи аналізу	76
Перелік використаної літератури	84

Бунякіна Наталія Володимирівна

КУРС ЛЕКЦІЙ З ДИСЦИПЛІНИ
«АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ» ДЛЯ СТУДЕНТІВ
СПЕЦІАЛЬНОСТІ 101 «ЕКОЛОГІЯ»

Комп'ютерна верстка Н.В. Бунякіна
Коректор І.Л. Петренко

Друк RISO

Обл. – вид. арк.

Поліграфцентр
Національного університету
«Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»
36601, м. Полтава, Першотравневий просп., 24
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до
Державного реєстру видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої
продукції

Серія ДК № 3130 від 06.03.2008

Віддруковано з оригінал-макета поліграфцентру НУПШ