

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ

ДВНЗ «УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

**Я.Р.БАЗЕЛЬ, Р.С.ШКУМБАТЮК, О.Г.ВОРОНИЧ, О.Ю.СУХАРЕВА,
І.М.МАГА**

**НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК З КУРСУ
«АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ»**

для студентів фармацевтичних спеціальностей

Частина 2. Кількісний хімічний аналіз

Ужгород
2012

УДК 543
(075.8) ББК
24.4 я 73

Рецензенти:

Балог Йосиф Степанович

Д-р. хім. наук., професор кафедри хімії Ниредьгазької вищої школи
(Угорщина)

Кормош Жолт Олександрович

Канд. хім. наук., професор, завідувач кафедри аналітичної хімії
Волинського національного університету ім. Лесі Українки, м. Луцьк

Вайс Василь Михайлович

Канд. мед. наук., доцент, завідувач кафедри фармацевтичних дисциплін
Ужгородського національного університету

У другій частині навчального посібника розглядаються основи кількісного хімічного аналізу. Посібник складається з шести розділів, у яких розглянуто принципи та методи кількісного хімічного аналізу, важливіші методи визначення неорганічних та органічних речовин. Особлива увага приділяється вивченню методів визначення, які включені до Фармакопеї України (фармацевтичні).

Навчальний посібник розрахований на студентів, які навчаються на фармацевтичних спеціальностях вищих навчальних закладів III та IV рівнів акредитації, але може бути використаний і студентами інших спеціальностей, для яких аналітична хімія є базовою дисципліною (хімічні, біологічні, екологічні напрямки). Навчальний посібник підготовлено для вивчення предмету Аналітична хімія за кредитно-модульною системою навчання. Тому окрім великого вибору лабораторних завдань тут подається програма курсу «Аналітична хімія», завдання колоквиумів, питання для самопідготовки студентів, типові задачі, рейтингова система контролю знань.

*Рекомендовано Редакційно-видавничою радою УжНУ для студентів
фармацевтичних спеціальностей*

Базель Я.Р., Шкумбатюк Р.С., Воронич О.Г., Сухарева О.Ю., Мага І.М..
Навчальний посібник з курсу «Аналітична хімія». Частина 2. Кількісний хімічний аналіз. - Ужгород: в-во ПП «Штеф», 2012. - ч. 2. -87 с.

Для студентів фармацевтичних спеціальностей вищих навчальних закладів III та IV рівнів акредитації. Може бути використаний студентами інших спеціальностей, для яких аналітична хімія є базовою дисципліною (хімічні, біологічні, екологічні напрямки).

ЗМІСТ

стор.

РОЗДІЛ 1. ПРИНЦИПИ ТА МЕТОДИ КІЛЬКІСНОГО ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

1.1. Відбір і підготовка проб	3
1.2. Принцип методу	
1.1.1. Стандартні розчини	9
1.1.2. Правила користування хіміко-аналітичним посудом та титрування	11
1.1.3. Техніка приготування розчинів реактивів	17
1.1.4. Розрахунки в титриметрії	21
1.1.5. Статистична обробка результатів аналізу	24
1.1.6. Оцінка сумнівних результатів. Q-тест	26
1.1.7. Оцінка адекватності результатів, отриманих декількома методами	26
1.1.8. Значущі цифри і правила заокруглення	27

РОЗДІЛ 2. КИСЛОТНО-ОСНОВНЕ ТИТРУВАННЯ

2.1. Вихідні речовини. Приготування робочого розчину бури	30
2.2. Приготування розчину хлоридної кислоти	31
2.3. Стандартизація розчину хлоридної кислоти	31
2.4. Приготування робочого розчину луку	32
2.5. Стандартизація розчину гідроксиду натрію	33
2.6. Визначення нікотинової кислоти	33
2.7. Визначення бензойної кислоти	34
2.8. Визначення барбітал-натрію	34
2.9. Титрування сумішей з фіксацією двох точок еквівалентності	35
2.9.1. Визначення Na_2CO_3 та NaHCO_3 в суміші	36
2.9.2. Визначення аміаку в солях чи мінеральних добривах	37
2.10. Кисотно-основне титрування в неводному середовищі	40
2.10.1. Визначення барбіталу	40

РОЗДІЛ 3. МЕТОДИ ОКИСНО-ВІДНОВНОГО ТИТРУВАННЯ (РЕДОКСИМЕТРІЯ)

42

3.1. ПЕРМАНГАНАТОМЕТРІЯ	44
3.1.1. Приготування розчину оксалатної кислоти	45
3.1.2. Приготування робочого розчину перманганату калію	46
3.1.3. Стандартизація розчину перманганату калію	46
3.1.4. Визначення оксалатної кислоти в розчині	47
3.1.5. Визначення феруму в солі Мора	47
3.1.6. Визначення окислювальності води	48
3.1.7. Визначення двовалентного мангану	49
3.1.8. Визначення кальцію	50
3.1.9. Визначення вмісту гідроген пероксиду в розчині	52
3.2. ЙОДОМЕТРІЯ	53
3.2.1. Визначення кінця реакції	53
3.2.2. Приготування робочого розчину біхромату калію	54
3.2.3. Приготування робочого розчину тіосульфату натрію	55
3.2.4. Встановлення концентрації розчину тіосульфату натрію за біхроматом калію	55
3.2.5. Йодометричне визначення купруму	56
3.2.6. Визначення “активного” хлору у воді чи хлорному вапні	57
3.2.7. Визначення аскорбінової кислоти	57
3.2.8. Визначення формальдегіду	58
3.3. ХРОМАТОМЕТРІЯ	59
3.3.1. Визначення двовалентного феруму	59
3.4. БРОМАТОМЕТРІЯ	60
3.4.1. Приготування робочого розчину бромату калію	60
3.4.2. Визначення стибію	60
РОЗДІЛ 4. МЕТОДИ ОСАДЖУВАЛЬНОГО ТИТРУВАННЯ	
4.1. Класифікація методів осаджувального титрування	62
4.2. Аргентометрія	63
4.2.1. Робочі розчини	
4.2.2. Приготування стандартного розчину NaCl	64
4.2.3. Приготування розчину AgNO ₃ .	64

4.2.4 Приготування розчину NH_4CNS (KCNS) та їх стандартизація	64
---	----

4.2.5. Визначення Cl^- в технічній повареній солі за методом Мора	65
--	----

4.2.6. Визначення хлоридів за методом Фольгарда	66
---	----

4.2.7. Визначення хлоридів за методом Фаянса	66
--	----

РОЗДІЛ 5. МЕТОДИ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ

5.1. Приготування робочого розчину трилону Б	69
--	----

5.2. Встановлення титру розчину трилону Б	69
---	----

5.3. Визначення твердості води	69
--------------------------------	----

5.4. Визначення кальцію	70
-------------------------	----

РОЗДІЛ 6. ГРАВИМЕТРІЯ

6.1. Принцип методу	71
---------------------	----

6.2. Техніка гравіметричних операцій	72
--------------------------------------	----

6.2.1. Фільтрування та промивання осадів	73
--	----

6.2.2. Висушування і прокалювання осаду	74
---	----

6.3. Гравіметричне визначення сульфатів	75
---	----

6.4. Гравіметричне визначення феруму (III)	76
--	----

6.5. Визначення вмісту води в технічному зразку хлориді барію	77
---	----

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПІДГОТОВКИ СТУДЕНТІВ

ЛІТЕРАТУРА

РОЗДІЛ 1

ПРИНЦИПИ ТА МЕТОДИ КІЛЬКІСНОГО ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

1.1. Відбір і підготовка проб

Аналітичне дослідження будь-якого об'єкта включає ряд послідовних операцій, результатом яких є отримання достовірних даних відносно якісного і кількісного складу зразку. До основних етапів аналітичного дослідження відносять:

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

Особливостями фармацевтичного аналізу є те, що тут зазвичай мають справу з готовими формами ліків, які характеризуються не лише кількісним та якісним складом, але й певними формами.

Розрізняють 2 форми ліків – офіційні (стандартні), виготовлені на фармацевтичних підприємствах (*officima* - майстерня, аптека) та магістральні, виготовлені в аптеці згідно з рецептом лікаря (*magister* - учитель, керівник). Окрім того, у залежності від консистенції складників (інгредієнтів), форми ліків можуть бути тверді, м'які та рідкі.

До твердих форм ліків (*FORMULAE MEDICINĀLES DURAЕ*) належать:

1. Порошки – *pulveres*;
2. Капсули – *capsulae*;
3. Таблетки – *tabulettae*;
4. Пілюлі – *pilulae*;
5. Драже – *dragee*;
6. Гранули – *grandūla*;
7. Збори - *species*;

До рідких форм ліків (*FORMULAE MEDICINĀLES LIQUIDAE*) належать:

1. Розчини – *solutiōnes*;
2. Ін'єкції – *injectiōnes*;
3. Мікстура – *mixturae*;
4. Настоя – *infusa*;
5. Відвари – *decocta*;
6. Краплі – *guttae*;
7. Настойки – *tincturae*;
8. Екстракти – *extracta*;
9. Емульсії – *emulsa*;
10. Слизи – *mucilagmes*;

11. Дерозолі – *aerosöla*.

До м'яких форм ліків (*FORMULAE MEDICINÄLES MOLLES*) належать:

1. Мазі – *unguenta*;
2. Лініменти – *linimenta*;
3. Паста – *pastae*;
4. Свічки – *suppositoria*;
5. Пластирі – *emplastra*;

Для того, щоб провести аналіз проби, її необхідно перевести в зручну для аналізу форму (найчастіше – розчинну). Це надзвичайно відповідальний етап при проведенні хімічного аналізу. Найчастіше проводять три етапи підготовки проби до аналізу:

1. Висушування;
2. Розклад;
3. Видалення сторонніх (тих, що заважають аналізу) компонентів.

Окрім того, досліджувані зразки можуть містити змінну кількість води: хімічно незв'язаної:

- а) адсорбована на поверхні проби твердої речовини;
- б) сорбована щілинами і капілярами аморфних речовин;
- в) оклюдована порожнинами.

хімічно зв'язаної:

- а) кристалізаційна вода ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$);
- б) конституційна вода (гідроксиди, оксигенвмісні кислоти, кислі та основні солі):

Для видалення води найчастіше зразок висушують в сушильних шафах до сталої маси при температурі 105 – 120 °С. Інколи пробу сушать в ексикаторах, наповнених $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (драйєрит), CaCl_2 , P_2O_5 . Можна використати також вакуумну сушку або мікрохвильове випромінювання.

Переведення проби в розчин.

При розчиненні проби слід врахувати її хімічний склад, хімічні властивості визначуваних компонентів, природу основи (матриці) та тип наповнювачів.

При аналізі фармацевтичних препаратів їх розчини готують наступним чином:

- При аналізі *твердих форм* лікарських препаратів (таблетки, капсули, пілюлі та ін.. форми) досліджувані зразки розтирають у фарфоровому тиглі до порошкоподібного стану, зважують та розчиняють в дистильованій воді (бідистиляті). При необхідності одержаний розчин фільтрують для відділення від наповнювачів. Одержаний розчин переносять у колбу заданого об'єму та доводять до мітки.
- *Гелі* розчиняють у дистильованій воді та фільтрують. Розчин та промивні води збирають у мірну колбу і об'єм розчину доводять до мітки дистильованою водою.
- *Свічки* розтирають в фарфоровій чашці, кількісно переносять в хімічний стакан, розчиняють в суміші нагрітої дистильованої води та етанолу й відокремлюють від твердих нерозчинних частинок фільтруванням.

Фільтрат та промивні води збирають у мірну колбу та доводять об'єм дистильованою водою до мітки.

- *При аналізі рідких форм* вміст ампули чи певний об'єм крапель ретельно переносять у мірну колбу, додають при необхідності буферний розчин із заданим рН та доводять об'єм розчину дистильованою водою до мітки.

1.2. Принцип методу титриметрії

Титриметричний (або об'ємний) аналіз базується на тому, що речовини реагують між собою згідно своїх хімічних еквівалентів. Назва методу зв'язана із словом “титр” (французьке “titre”) – одним з способів вираження концентрації розчину (г/см^3 чи г/мл). Звідси: процес приливання одного розчину (який міститься в бюретці) до іншого розчину для визначення концентрації одного з них називають **титруванням**, а розчин з точно відомою концентрацією – **титрованим** (стандартним).

В методі титриметрії визначення кількості досліджуваної речовини або її складової частини в основному встановлюється проведенням певної хімічної реакції визначуваної речовини з відповідним реагентом. При цьому на основі відомих концентрації та об'єму витраченого на реакцію реагенту обчисленням встановлюється вміст визначуваної речовини в досліджуваному розчині. Титриметричні методи застосовуються у фармацевтичному аналізі найширше, оскільки вони не потребують великих затрат часу, зручні для використання та забезпечують достатній ступінь точності.

Титриметричні методи аналізу класифікують наступним чином:

- **за типом реакції**, покладеної в основу методу: кислотно-основна, окисно-відновна, осаджувальна, комплексоутворююча;
- **за робочим розчином** методу: аргентометрія, хроматометрія, йодометрія та ін.;
- **за способом титрування**: пряме та непряме титрування, методи заміщення та залишків.

Оскільки в процесі титрування витрачається кількість реагенту, яка є еквівалентна кількості визначуваної речовини, то виникає необхідність точно зафіксувати закінчення реакції (**точку еквівалентності**). Точку еквівалентності вираховують за допомогою кривих титрування - графічних залежностей зміни якогось параметру системи, зв'язаного з концентрацією визначуваної речовини (наприклад: рН, потенціалу) від складу розчину або об'єму титранта, що змінюється в процесі титрування (рис.1).

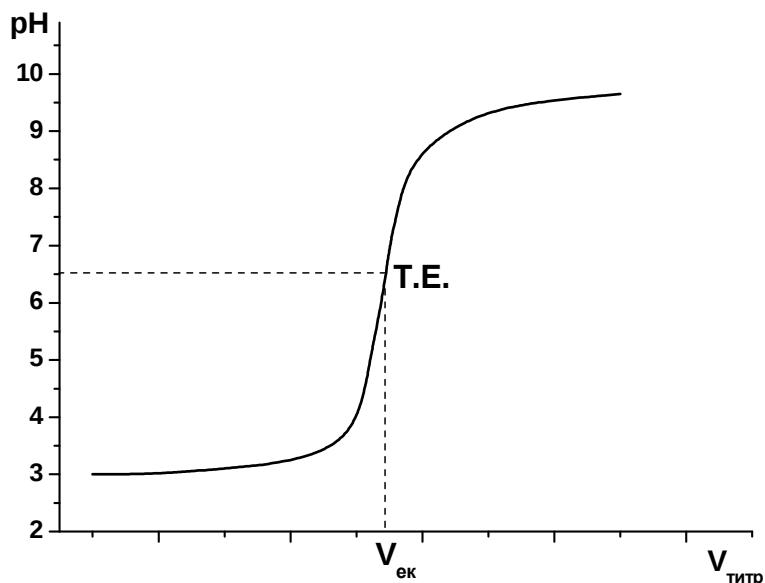


Рис.1. Типова крива титрування в кислотно-основному методі

Будь-яка крива титрування буде характеризуватись наявністю області різкої зміни розрахованого параметру, що називається **стрибком** титрування. Здебільшого точка еквівалентності знаходиться посередині стрибка титрування. Практично за допомогою індикатора визначають не точку еквівалентності, а **точку кінця титрування**. Якщо індикатор підібраний вірно, то різниця між цими точками незначна (індикаторна похибка близька до нуля).

При вивченні будь-якого методу титриметрії треба звертати увагу на такі питання:

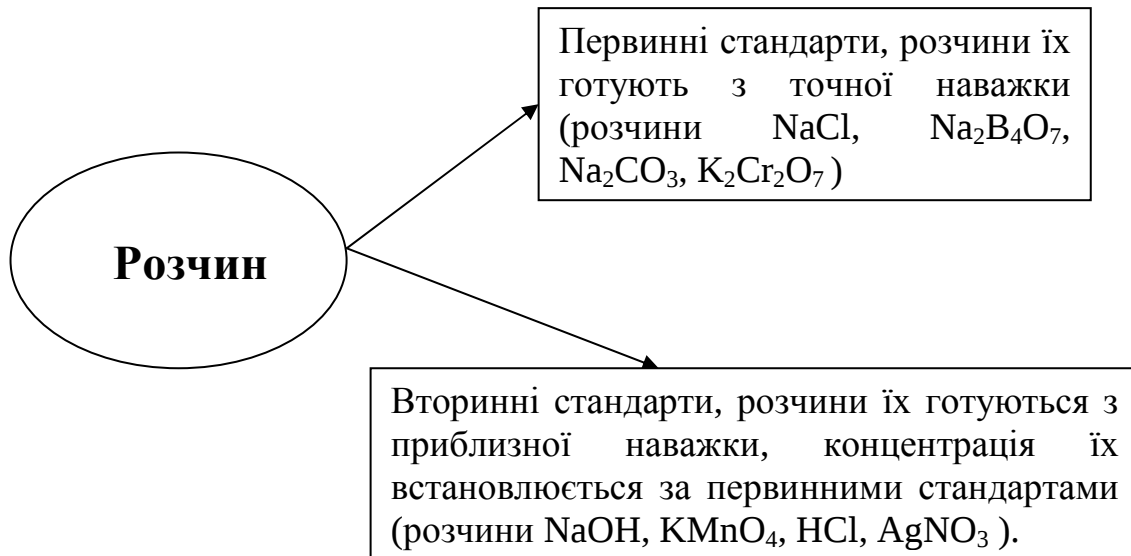
- а) засвоєння суті методу і тих теоретичних питань, на основі яких ґрунтується даний метод;
- б) ознайомлення з методикою й умовами виконання аналізу (виготовлення робочих розчинів, вивчення хімічних реакцій тощо);
- в) для аналізу яких речовин або складових частин суміші даний метод можна застосовувати.

Чітке уявлення процесів, які відбуваються під час аналізу, знання хімічних і фізичних властивостей утворюваних при цьому сполук є запорукою уникнення помилок.

Для виконання кількісного аналізу методом титриметрії треба ознайомитися з вимірювальним посудом (піпеткою, бюреткою, мірними колбами тощо) і навчитися ними користуватися.

1.1.1. Стандартні розчини

Усі робочі розчини, що використовують в титриметрії, поділяють на первинні (виготовлені) та вторинні (встановлені) стандарти. *Стандартні розчини* – це розчини, концентрації яких точно відомі.



Для виготовлення стандартних розчинів використовують три способи:

1. Приблизно обчислену кількість речовини, яка призначена для виготовлення у мірній колбі розчину потрібної концентрації, точно зважуємо на аналітичних терезах. Для цього спочатку точно зважуємо годинникове скло (за відсутністю скла можна взяти фарфорову чашку малого розміру чи скляний стакан) на аналітичних терезах. Потім скло переносимо на хіміко-технічні терези і зважуємо обчислену кількість речовин, насипаючи її на середину скла. Далі скло з речовиною переносимо на аналітичні терези і точно зважуємо. При цьому речовину вже не засипаємо і не відсипаємо, а зважуємо точно ту її кількість, яка є на склі. Різниця між масою скла з речовиною і власною масою скла і буде наважкою. Далі скло з наважкою переносимо до мірної колби і через лійку змиваємо речовину струменем дистильованої води з промивалки так, щоб вона без усяких втрат перейшла у колбу. Промивши скло й лійку, знімаємо лійку і в колбу приливаємо води більше половини її об'єму. Далі, тримаючи шийку колби рукою, покручуємо колбу так, щоб розчин перемішувався. Лише після повного розчинення наважки доливаємо води майже до риски на шийці колби. При використанні стакану чи фарфорової чашки операції розчинення проби проводять доливанням розчинника безпосередньо в тару. Після розчинення зразку розчин кількісно переносять в мірну колбу, а залишок речовини в стакані ще декілька разів промивають розчинником, збираючи всі порції в мірну колбу.

Потім ставимо колбу на стіл і приливаємо воду краплями до риски так, щоб риска стала дотичною до угнутості меніска. Після цього отвір шийки колби закриваємо чистою гумовою пробкою (якщо для колби є добре пришліфована скляна пробка, то колбу закриваємо нею) і перемішуємо розчин. Для забезпечення доброго перемішування розчину колбу перевертають кілька разів, щоб розчин був увесь час в русі.

Втрата наважки або частини розчину, переливання води вище мітки під час наповнення колби та інші помилки роблять розчин непридатним для користування. В такому випадку розчин слід вилити, колбу сполоснути

дистильованою водою й розчин приготувати заново з нової наважки. Лише чисто й акуратно проведена робота може гарантувати правильність виготовлення титрованого розчину.

Точно виготовити розчин певної концентрації можна лише з таких речовин, які:

- а) не містять сторонніх домішок;
- б) мають певну відому молекулярну формулу;
- в) не змінюють свого складу під час зважування і зберігаються в розчині достатньо довгий час без змін.

Речовини, які задовольняють зазначеним вимогам, називаються *вихідними*, а розчини їх називають *первинними стандартами*.

2. Більшість речовин, розчинами яких користуються в титриметрії, не можуть бути вихідними, бо не відповідають вказаним вище вимогам. Наприклад, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і NaOH змінюють свій склад від вбирання вуглекислого газу з повітря, пари води і тому не є вихідними. Титровані розчини цих речовин називатимемо *робочими розчинами*. Робочі розчини виготовляють безпосереднім розчиненням речовин приблизно потрібної концентрації. Точна концентрація їх встановлюється за допомогою розчинів вихідних речовин: титруванням розчинами первинних стандартів. Розчини з встановленою таким чином концентрацією називають ще вторинними стандартами. Проте, вони можуть виступати первинними розчинами по відношенні до визначаємих речовин, в день їх стандартизації.

3. Для виготовлення ряду робочих титрованих розчинів часто користуються **фіксаналами**, які містять точну наважку (0,1 моль-екв) вихідної речовини, що вміщена і зберігається в спеціальній запаяній скляній ампулі. Ампула на обох кінцях має скло, угнуте всередину пробірки у вигляді півкулястих ямок. Скло стінок ямок тонке і легко протикається поштовхом скляної палички або спеціальним пристроєм.

Користування фіксаналом набагато скорочує час, який витрачається на виготовлення титрованих розчинів і гарантує точність концентрації їх.

1.1.2. Правила користування хіміко-аналітичним посудом та титрування

Для проведення кількісного аналізу, окрім звичайного скляного хімічного посуду (стакани, колби тощо), необхідно мати точно градуйований мірний посуд, яким є бюретки, піпетки, вимірювальні колби. В кількісному аналізі можна користуватися тільки дуже чистим посудом. На забруднених стінках посуду після виливання з нього розчину залишається втраченою для аналізу значна кількість крапель розчину; забруднення також впливає на виразність і форму меніска і заважає правильно провести відлік об'ємів, що позначається на точності аналізу.

Через те, що мити посуд зобов'язаний сам працюючий, треба добре засвоїти техніку очищення скла. При цьому слід звернути увагу на додержання обережності при виготовленні хромової суміші або лугу та при користуванні ними. Хромово суміш і луг при попаданні на одяг або шкіру роз'їдають їх. При очищенні посуду механічним способом - протиранням йоржиком тощо,

потрібно, щоб йоржик сам був чистий, щоб не попали крупинки піску і щоб місце протирання обов'язково було вкрите водою.

Найкращою ознакою чистоти стінок посуду може бути відсутність збирання крапель води на них після виливання з посуду дистильованої води. З чистих стінок вода стікає рівномірно і не збирається в краплі.

!!!!Після промивання звичайною водою хімічний посуд треба обов'язково ополіскувати дистильованою водою!!!!

Хімічний посуд не витирають зсередини, а лише зовні.

Від правильного користування вимірювальним посудом в значній мірі залежить точність вимірювання об'ємів рідини, а звідси і точність аналізу. Необхідно засвоїти правила користування бюретками, піпетками і мірними колбами.

Бюретки (рис.2) призначені для відмірювання довільного об'єму розчину в межах об'єму, зазначеного рисками на них.

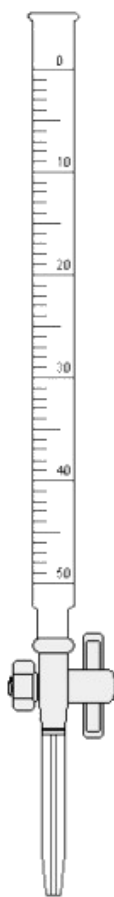


Рис. 2. Бюретка

Чисту бюретку перед наповненням розчином реактиву ополіскують 5-10 мл цього розчину. Потім розчин випускають крізь капіляр бюретки в зливний посуд і за допомогою лапки закріплюють бюретку в штативі у вертикальному положенні. Після цього в бюретку наливають розчин реактиву (на 3-5 см вище від нульової риски) і випусканням розчину через капіляр (стискуванням затискувача чи повертанням крана) досягають повного заповнення розчином нижньої частини бюретки (пухирці повітря не повинні залишатися). Якщо

цього не вдається досягти, то бюретку заповнюють розчином знизу (при відкритому крані), зтягуючи розчин за допомогою груші. Далі виливанням розчину по краплях через капіляр встановлюють рівень так, щоб нульова риска бюретки стала дотичною до угнутості меніска розчину.

Для правильного встановлення положення меніска рідини потрібно, щоб око працюючого обов'язково було на рівні дотичної до угнутості меніска (рис.). Якщо ця дотична розміщується між рисками, то приблизно оцінюють положення угнутості меніска в сотих долях мілілітра.

Виливати рідину з бюретки треба повільно, щоб рідина встигала стікати її стінками.

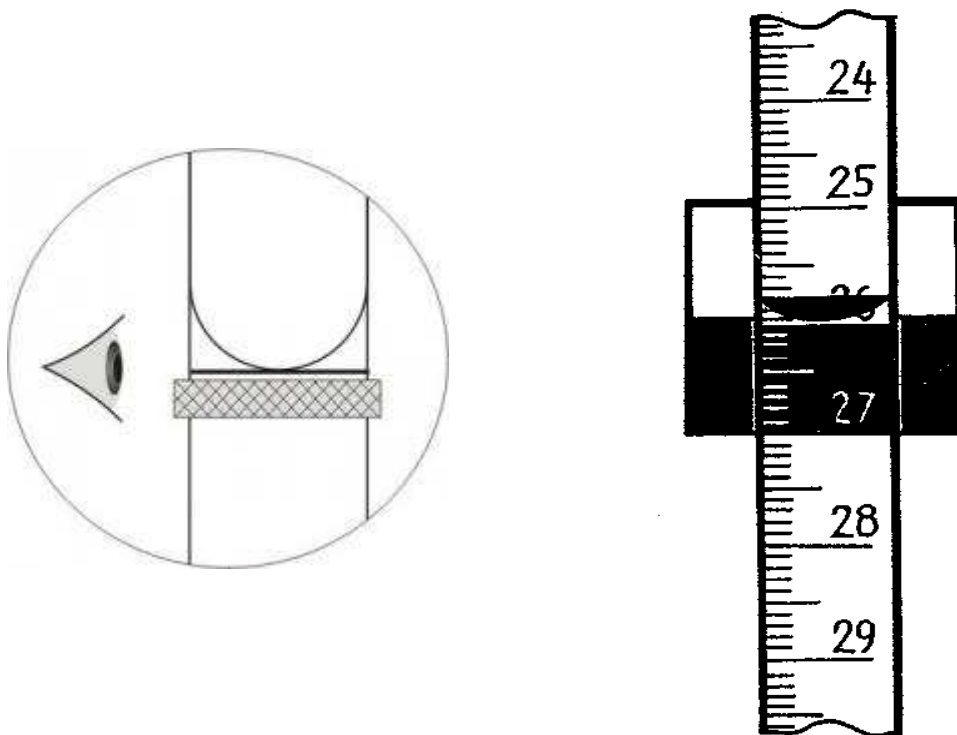


Рис. 3. Відлік показів бюретками



Рис. 4 . Піпетки для титриметрії

Піпетки (рис. 4) призначаються для відмірювання лише певних постійних об'ємів і виготовляються переважно місткістю 10, 20, 25, 50 і 100 мл. Для відмірювання невеликих змінних об'ємів рідин іноді користуються вимірювальними піпетками, які градуйовані так само, як і бюретки. Зверху вони закінчуються відтягнутою вузькою трубкою, а знизу - відтягнутим капіляром, через який втягується або виливається потрібний об'єм рідини. Відмірювання ними постійного об'єму менш точне, ніж звичайними піпетками, і тому в об'ємному аналізі користуватися ними не рекомендуємо.

Слід добре ознайомитися з правилами користування піпетками.

Під час всмоктування рідини положення зануреної в рідину піпетки необхідно фіксувати, тримаючи твердо лівою рукою нижню трубку її й одночасно посуд так, щоб капіляр піпетки не міг висунутися з рідини, а верхню трубку тримати між великим і середнім пальцями з відхиленням вказівним пальцем правої руки так, щоб після всмоктування рідини зручно було кінцем вказівного пальця притиснути верхній отвір піпетки. Для всмоктування рідини верхній кінець трубки беремо губами і всмоктуємо повітря (зручніше для цього скористатися грушею!). При цьому піпетку тримаємо настільки похило, щоб можна було бачити риску, якою позначено рівень її об'єму. Натягнувши рідину на 3-5 см вище риски піпетки, швидко затискаємо кінцем вказівного (не великого!) пальця отвір трубки. Потім піпетку виймаємо з розчину і, тримаючи її у вертикальному положенні, ослабленням натиску вказівного пальця (не відкривати отвору трубки) випускаємо краплями рідину так, щоб вона повільно

знижувала свій рівень до риски. За рівнем рідини спостерігаємо оком, яке обов'язково повинно бути на рівні риски. Коли риска трубки стане дотичною до меніска, тоді торкаємось капіляром піпетки до стінки близько до дна посуду і, відхиливши вказівного пальця, даємо витікати рідині з піпетки. Після витікання рідини через певний, завжди рівний проміжок часу (наприклад, по лічбі до трьох), віднімаємо капіляр від стінки посуду і відкладаємо піпетку. Перед тим як набирати в піпетку порцію розчину реактиву, потрібно прополоскати її цим розчином для видалення води, якою змочені стінки піпетки.

Мірні колби (рис. 5) використовують для вимірювання постійних об'ємів при виготовленні в них розчинів заданої концентрації. Найбільш вживані мірні колби місткістю 25, 50, 100, 200, 250, 500, 1000 мл. Вказані об'єми на вимірювальних колбах зазвичай помічено круговою рисою на довгій, вузькій шийці.



Рис. 5. Мірні колби

Для наповнення мірної колби спочатку рідину наливаємо крізь лійку нижче від риски на шийці, а потім обережно піпеткою доливаємо, доки від останньої краплі риска не стане дотичною до увігнутості меніска рідини. Стежачи за рівнем рідини, треба обов'язково тримати око на рівні риски.

Нагрівання мірних колб з метою прискорення розчинення речовини не допускається, бо колби при цьому змінюють свою місткість і стають непридатними для подальшого використання.

Температура, при якій калібруються вимірювальні прилади, проставляється на стінках. Різниця в температурі на декілька градусів практично мало позначається на зміні об'єму розчину і її можна не брати до уваги. Значні

відхилення температури градування приладу зменшуватимуть точність аналізу, тому потребують поправок на встановлення об'єму.

Правила титрування.

Установка для титрування зображена на рис. 6

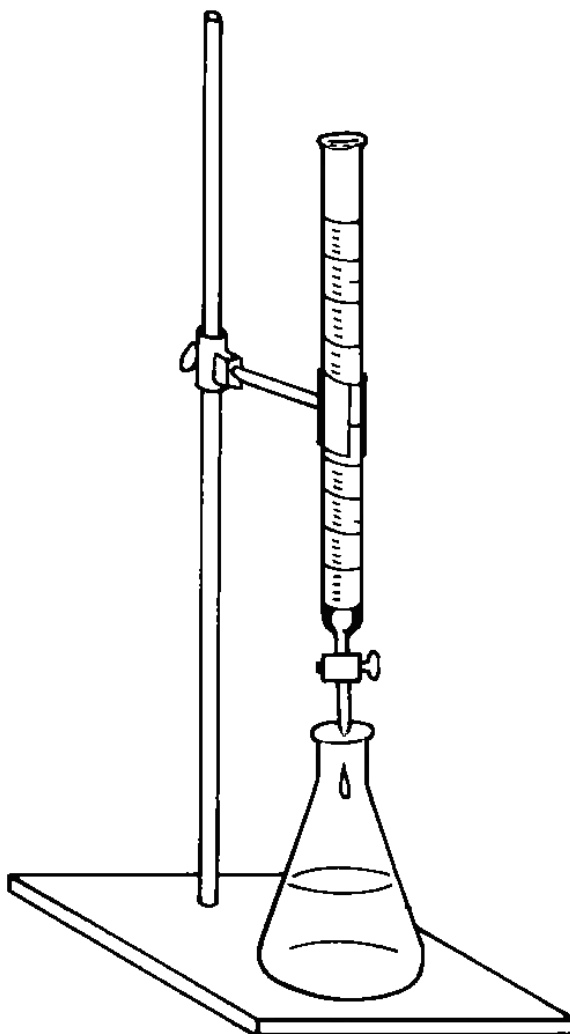


Рис. 6 . Установка для титрування.

При титруванні слід дотримуватись наступних правил.

Робоче місце має бути підготовлене і добре освітлене. На основу штативу із закріпленою бюреткою ставлять лист білого паперу (можна білу плитку). Бюретка має бути закріплена вертикально. Титрують невеликими порціями, відкриваючи кран бюретки лівою рукою, а колбу для титрування тримають в правій. При цьому постійно перемішують вміст колби обертальними рухами руки. Відлік ведуть за нижнім (безбарвні розчини) чи верхнім (забарвлені розчини) меніском. Для отримання достовірних результатів повторюють титрування не менше трьох разів (відхилення не повинні перевищувати $0,1 \text{ см}^3$). Об'єм розчину, взятого для титрування (аліквота) здебільшого становить $10\text{-}25 \text{ см}^3$). Приблизно такий же об'єм титранту повинен витратитись на титрування.

1.1.3. Техніка приготування розчинів реактивів.

Реактиви, які застосовуються для приготування розчинів, не є абсолютно чистими. Вони можуть містити деяку кількість домішок, інколи - навіть домішки визначуваних компонентів. За ступенем чистоти реактиви поділяються на марки: “ч” – чисті, “ч.д.а.” – чисті для аналізу, “х.ч.”- хімічно чисті. Реактиви спеціального призначення для прецизійних аналізів мають марку “ос.ч” – особливо чисті. В останні роки провідні виробники виготовляють реактиви лише високої чистоти і вказують їх призначення (для хроматографії, для спектроскопії і т.п.). Зазвичай на етикетках вітчизняних та імпортованих реактивних також наведена додаткова інформація щодо вмісту основного компоненту та окремих домішок.

Таблиця 1

Вмісту основного компоненту та окремих домішок

Марка	Позначення	Вміст основної речовини	Вміст домішок
Технічний	т.		
Чистий	ч.	>98% в більшості випадках	
Чистий для аналізу	ч.д.а.	>99% в більшості випадках	
Хімічно-чистий	х.ч.		$10^{-3} - 10^{-5} \%$
Спектрально-чистий	сп.ч.		$10^{-3} - 10^{-5} \%$
Особливої чистоти	ос.ч.		$10^{-5} - 10^{-10} \%$

Для маркування реактивів високої чистоти застосовують спосіб, що базується на десяткових індексах. У відповідності до цього речовини поділяють на три класи: А, В, С і десять підкласів: А₁ – А₂; Б₃ – Б₆; С₇ – С₁₀. Вміст домішок у підкласі не перевищує $10^{-n} \%$, де n – номер підкласу.

Таблиця 2

Класифікація домішок

Класи	Сума домішків, % (n=1-9,9)
А-1	$n 10^{-1}$
А-2	$n 10^{-2}$
В-3	$n 10^{-3}$
В-4	$n 10^{-4}$
В-5	$n 10^{-5}$
В-6	$n 10^{-6}$
С-7	$n 10^{-7}$
С-8	$n 10^{-8}$
С-9	$n 10^{-9}$
С-10	$n 10^{-10}$

Найбільш поширеним розчинником для приготування розчинів є вода. Для проведення більшості звичайних аналізів достатньо використовувати дистильовану воду. В окремих випадках використовують бідистильовану воду або деіонізовану воду (очищену за допомогою іонітів). При довгому зберіганні дистильована вода може поглинати CO_2 з повітря, а також вилужнювати йони натрію та силікатну кислоту зі скла. З врахуванням цих особливостей для приготування особливо чистих розчинів необхідно використовувати свіжоперегнану дистильовану воду і зберігати її в поліетиленовому або фторопластовому посуді.

Розчини реагентів готують, використовуючи наступні загальні прийоми.

1. Розраховують за відповідними формулами наважку (в грамах) чи об'єм рідкого реактиву. При цьому для сухого реактиву враховують наявність води (вологість), а для рідини – густину.

2. Сухі реактиви для швидшого розчинення перед зважуванням розтирають у фарфоровій ступці.

3. Реактиви зважують на технічних чи аналітичних вагах в спеціальній тарі - годинниковому склі, хімічному стакані, іноді на кальці (в залежності від маси реактиву). Масу реактиву знаходять за різницею мас тари з та без реактиву. *Точні наважки беруть на аналітичних терезах, попередньо знайшовши приблизну масу на технічних терезах.* Рідкі реактиви відмірюють за допомогою сухих, чистих мензурок, циліндрів, мірних колб, піпеток (в залежності від необхідної точності).

4. Розчинення реактивів проводять в хімічних стаканах, колбах, приливши спочатку невеликий об'єм (менше половини) розчинника (найчастіше дистильованої води). Розчинення прискорюють перемішуванням розчину скляною паличкою. Іноді розчин нагрівають. Після розчинення та охолодження доливають розчинник до потрібного об'єму.

5. Рідкі реактиви - концентровані кислоти, луги тощо розчиняють (розводять), вливаючи їх повільно у воду. Такі операції проводять у витяжній шафі.

6. Точну наважку розчиненої речовини вносять у мірну колбу через лійку. Потім лійку добре промивають дистильованою водою, а тоді заповнюють мірну колбу водою до мітки. Останні краплини розчинника додають обережно за допомогою піпетки чи промивалки (рис. 7), доводячи рівень розчину до потрібного об'єму за меніском, що співпадає з міткою на колбі. Колба при цьому повинна стояти вертикально, спостерігають за рівнем розчину в колбі в горизонтальній площині з міткою колби. Тоді колбу закривають пробкою й вміст добре перемішують, декілька раз повертаючи її отвором вниз і повертаючи у вихідне положення.

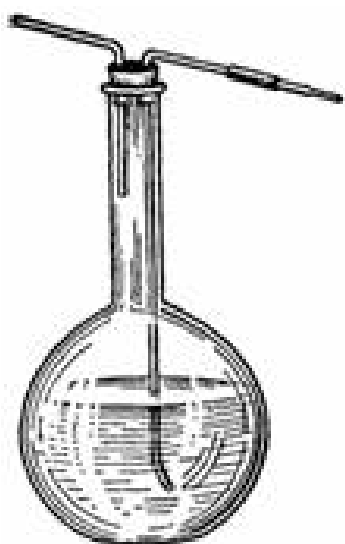


Рис. 7. Промивалки



Рис.8 . Технохімічні терези

Зважування, що не потребують високої точності, проводять на технохімічних, рис.8 (до 200 г) чи технічних (до 1000 г) терезах. Тягар поміщають на ліву шальку терезів. На праву шальку накладають гирі з комплекту різноважок до зрівноваження, яке визначають по встановленню стрілки терезів в нульове (середнє) положення. **Якщо терези мають аретир**, то всі операції зняття чи накладання гир на шальки проводять при закритому аретирі.



Рис. 9. Аналітичні терези

Аналітичні терези (рис.9) використовуються для точнішого зважування. Вони дуже чутливі і вимагають обережного й дбайливого ставлення. Терези знаходяться у футлярі, що оберігає їх від руху повітря, дихання, пилу, вологості. Футляр має 2 бокові дверцята, які відкривають при загрузці терезів. В останній час широкого використання в лабораторіях набули одно шалькові терези з системою, що не потребує використання гирьок. Процедура зважування на таких терезах є набагато простішою.

При зважуванні слід дотримуватись наступних правил:

- ✓ Маса тягарю не повинна перевищувати 200 г.
- ✓ Температура предметів повинна бути кімнатною.
- ✓ Речовини, що зважуються, поміщають в спеціальну тару (бюкси, чашки, стакани, тиглі тощо).
- ✓ Предмети, що зважуються, ставлять на ліву шальку, гирі – на праву.
- ✓ **Предмети що зважують та різноважки ставлять та знімають при виключених вагах!!!**
- ✓ Гирі та предмети ставлять і знімають лише при закритому аретирі через бокові дверцята.
- ✓ Перед і після кожного зважування перевіряють нульову точку ваг.
- ✓ *Предмет врівноважують лише грамовими гирями.* Десяті та соті частки граму навішуються на праве коромисло за допомогою спеціальних важелів (рис. 21). Міліграми та десяті частки міліграмів відраховують по освіченій мікрошкалі.

✓ Після закінчення зважування аретир закривають, записують результат, знімають тягар і закривають дверцята.

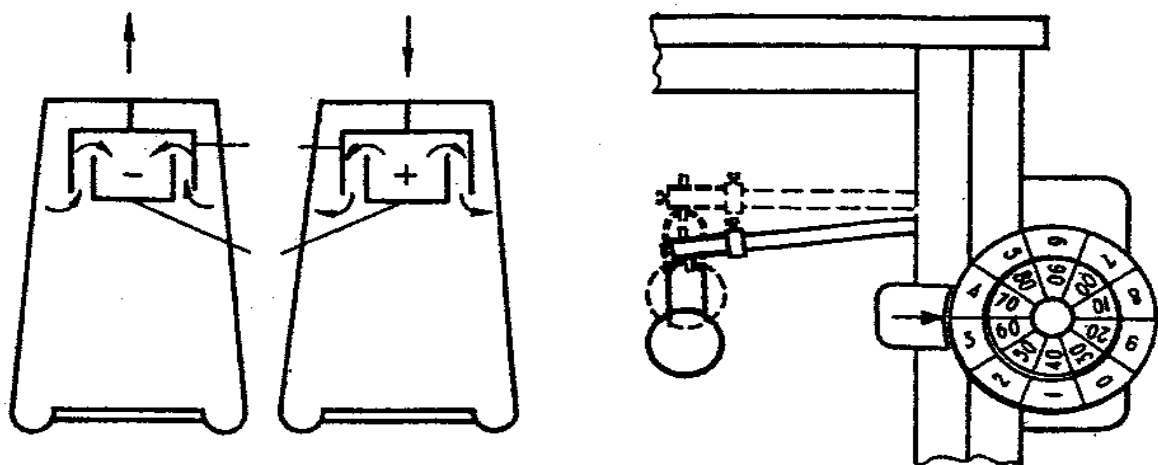


Рис. 10. Принцип дії аналітичних терезів

1.1.4. Розрахунки в титриметрії

Для проведення розрахунків в титриметричному аналізі студент повинен отримати навички користування величинами моль, моль-еквівалент, молярна та моль-еквівалентна - “нормальна” концентрації.

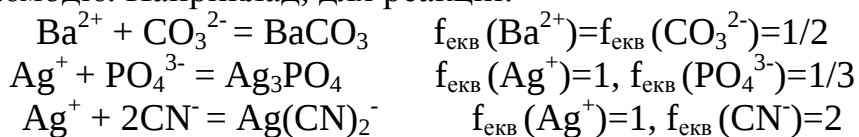
В основі всіх розрахунків у титриметрії лежить закон еквівалентів. Згадаємо, що еквівалент – це умовна частинка, що може приєднувати, звільняти або якимось іншим чином взаємодіяти з одним йоном гідрогену або одним електроном. Звідси -фактор еквівалентності – число, що показує, яка частка умовної частини речовини реагує (еквівалентна) з одним йоном гідрогену чи електроном, а молярна маса еквіваленту речовини – маса одного моля еквівалентів речовини, що рівна добутку фактора еквівалентності f на молярну масу речовини:

$$M_{\text{екв.}} = f_{\text{екв}} \times M_r$$

Фактор еквівалентності для різних типів реакцій вираховується по різному. Так, в кислотно-основному титруванні враховується число реакційноздатних йонів гідрогену:

$$f_{\text{екв}}(\text{HCl}) = 1, f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ або } 1/2, f_{\text{екв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1 \text{ або } 1/2 \text{ або } 1/3.$$

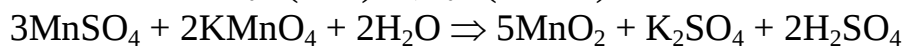
Для осаджувального чи комплексоутворюючого титрування фактор еквівалентності визначається як частка від ділення 1 на заряд йону. Фактор еквівалентності аніону визначається через число еквівалентів йону металу, з яким аніон взаємодіє. Наприклад, для реакцій:



При розрахунку фактору еквівалентності окисників чи відновників слід поділити 1 на число електронів, які речовина віддає чи приєднує при окисно-відновних перетвореннях. Наприклад, для реакцій:



$$f_{\text{екв}}(\text{Fe}^{2+})=1, f_{\text{екв}}(\text{MnO}_4^-)=1/5$$



$$f_{\text{екв}}(\text{Mn}^{2+})=1/2, f_{\text{екв}}(\text{MnO}_4^-)=1/3$$

Знаючи величину $f_{\text{екв}}$, можна вирахувати молярну масу еквіваленту речовини:

$$M_{\text{екв.}} = f_{\text{екв}} \times M_{\text{г}} \quad (1)$$

Перейшовши до концентрації, отримаємо рівняння, що виражає закон еквівалентів:

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2, \quad (2)$$

де V - об'єм, а C - молярна концентрація - відношення кількості речовини еквівалента до об'єму розчину:

$$C = n/V \quad (3)$$

Термін кількість речовини поширюється на будь-який вид умовних частинок (атоми, молекули, йони, частини речовини тощо). Таким чином, молярну концентрацію вимірюють в моль·дм⁻³ або моль·л⁻¹. Часто використовують скорочене позначення (М). Наприклад, $C(\text{HNO}_3)=0,1$ моль·л⁻¹ або 0,1 М; $C(1/5\text{KMnO}_4)=0,02$ моль·л⁻¹ або 0,02 М.

Не рекомендується використовувати термін “нормальна” концентрація – це молярна концентрація еквіваленту.

Рідше використовуються інші види концентрації:

Масова концентрація – відношення маси розчиненої речовини до об'єму розчину:

$C=m/V$ (г·дм⁻³ або г·л⁻¹). Допускається до використання в титриметрії спосіб вираження масової концентрації, що має назву Титр (г·см⁻³ або г·мл⁻¹):

$$T = \frac{m}{V} = \frac{C \cdot f \cdot M}{1000} \quad (4)$$

Інколи треба знайти масу речовини (в грамах). Тоді скористаємось формулою:

$$m = \frac{C \cdot V \cdot f_{\text{екв}} \cdot Mr}{1000} \quad (5)$$

Часто склад розчину чи інших об'єктів виражають в долях : як відношення числа частинок компоненту до загального числа частинок об'єкту. Розрізняють молярну (α), масову (ω), об'ємну (φ) долі:

$$\alpha = \frac{n_i}{\sum n} \quad (6)$$

$$\omega = \frac{m_i}{\sum m} \quad (7)$$

$$\varphi = \frac{V_i}{\sum V} \quad (8)$$

Долю виражають у відсотках – процентна концентрація, %; проміле (тисячна доля), мільйонних долях (ppm), мільярдних долях (ppb). При цьому долю слід множити відповідно на 10^3 , 10^6 , 10^9 .

Масову частку речовини в аналізуємому зразку за результатами титрування вираховуємо за формулою:

$$X(\%) = \frac{C \cdot V \cdot f_{екв} \cdot M_r}{10 \cdot Q} \cdot \frac{V_{\kappa}}{V_{ал}} \quad (9)$$

При титруванні за методом залишків використовуємо формулу:

$$X(\%) = \frac{(C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2) \cdot f_{екв} \cdot M_r}{10 \cdot Q} \cdot \frac{V_{\kappa}}{V_{ал}} \quad (10)$$

1.1.5. Статистична обробка результатів аналізу

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

За *способом вираження* розрізняють абсолютні та відносні похибки, за *походженням* – систематичні та випадкові. *Систематичними* називають похибки, викликані відомими причинами або причини яких піддаються встановленню при детальному розгляді процедури хімічного аналізу. Такі похибки визначають **правильність методу**, тобто ступінь наближеності отриманого результату до істинного.

Відтворюваність характеризує відхилення окремих результатів вимірів від середнього арифметичного значення. Часто відтворюваність називають *випадковою похибкою*.

Визначення відтворюваності необхідне для :

- Порівняння різних методик аналізу
- Контролю якості роботи аналітика
- Виявлення грубих помилок (Q-тест)
- Встановлення довірчої межі результату аналізу.

Мірою відтворюваності є стандартне відхилення (S) та довірчий інтервал.

Найбільш складними при аналітичних визначеннях є систематичні похибки, так як їх не завжди вдається виявити. Для цього можна рекомендувати такі прийоми:

1. Порівняння результатів визначення якоїсь речовини з вмістом її в стандартному зразку, тобто зразку з точно відомим вмістом компонентів.
2. Виконання аналізу декількома (двома) різними методами аналізу.
3. Виконання аналізу методом добавок.

Інколи користуються прийомами релятивізації (нівелювання похибок при проведенні аналізу в ідентичних умовах) та рандомізації (переведення систематичної похибки у випадкову) похибок.

При статистичній обробці результатів хімічного аналізу вираховують:

1. *Середнє значення* (X) – середнє арифметичне значень виборки:

$$\bar{x} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n}. \quad (11)$$

При невеликій кількості дослідів правильніше використовувати *медіану* M – середнє значення ряду послідовних величин. Якщо n парне, то медіану розраховують як середнє значення середніх результатів виборки. При симетричному розподілі результатів M рівне X.

Іноді для оцінки центру розподілу серії результатів використовують *моду* – значення, яке найбільш часто зустрічається у вибірці. Перевагою використання

моди є простота і швидкість її знаходження. При симетричному розподілі результатів мода, медіана і середнє є тотожними.

2. *Стандартне відхилення (S)* – його виражають як квадратний корінь середнього значення квадратів окремих відхилень від середнього:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (12)$$

3. *Відносне стандартне відхилення (S_r)* – використовують частіше, так як воно має теоретичну основу і може використовуватись для оцінки відтворюваності різних методів:

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}} \quad (13)$$

4. *Інтервал достовірних значень* може бути використаний і для оцінки правильності методу, якщо він позбавлений систематичної похибки. Особливо важливо передбачити, в яких межах найбільш ймовірна відповідність середнього значення істинному (μ). Ймовірність такого передбачення не може бути 100%; завжди є довірна ймовірність P. Для більшості аналітичних методів ця величина приймається рівною 95%. Інтервал довірчих значень визначається кривою t-розподілу (розподіл Стюдента) і розраховується за формулою:

$$\mathcal{E}_{P,n} = t_{P,n} \times \frac{S}{\sqrt{n}}, \quad (14)$$

де $t_{P,n}$ - коефіцієнт Стюдента при ймовірності P=0,95 в залежності від кількості паралельних дослідів n набуває значень:

Таблиця 3

Коефіцієнт Стюдента при ймовірності P=0,95

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$t_{P,n}$	12.7	4.30	3.18	2.78	2.57	2.45	2.37	2,31	2,26

5. *Результати аналізу представляють у вигляді:*

$$(\bar{x} \pm \mathcal{E}_{P,n}) \quad (15)$$

6. Іноді доцільно обрахувати *відносну похибку визначення (W)*:

$$W = \frac{\mathcal{E}_{P,n}}{\bar{\tilde{O}}} \times 100\% \quad (16)$$

1.1.6. Оцінка сумнівних результатів. Q-тест.

Для того, щоб визначити, чи слід відкинути сумнівні результати при $3 < n < 10$, використовують Q-тест. Для цього розміщують результати в порядку наростання їх величини ($X_1, X_2, \dots, X_n$). Тоді перевіряють найменше значення величини (X_1):

$$Q = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1} \quad (17)$$

Після цього перевіряють найбільше значення величини (X_n):

$$Q = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1} \quad (18)$$

Для найменшого та найбільшого значення порівнюють отримані значення Q із $Q_{\text{табл.}}$ (див. табл.4).

Таблиця 4

Значення Q-критерію

N	$Q_{\text{табл.}}$		
	P=0,90	P=0,95	P=0,99
3	0,94	0,98	0,99
4	0,76	0,85	0,93
5	0,64	0,73	0,82
6	0,56	0,64	0,74
7	0,51	0,59	0,68
8	0,47	0,54	0,63
9	0,44	0,51	0,60
10	0,41	0,48	0,57

Якщо розраховане значення Q рівне або більше $Q_{\text{табл.}}$ сумнівний результат не беруть до уваги.

1.1.7. Оцінка адекватності результатів, отриманих декількома методами

Часто виникає необхідність порівняти результати двох різних методів аналізу тієї ж речовини. Для вирішення цього завдання зазвичай використовують t-критерій Стюдента. При цьому попередньо проводять статистичну обробку результатів аналізу, виконаних кожним з методів і знаходять величини середнього значення X_A, X_B , а також стандартні відхилення S_A, S_B (див. розд. 1.1.5).

Тоді знаходять середнє стандартне відхилення $S_{A,B}$:

$$S_{A,B} = \sqrt{\frac{(n_A - 1) \times S_A^2 + (n_B - 1) \times S_B^2}{n_A + n_B - 2}} \quad (19)$$

Тоді

$$S(X_A - X_B) = S_{A,B} \sqrt{\frac{(n_A + n_B)}{n_A \times n_B}} \quad (20)$$

Тепер можна оцінити значимість розбіжності середніх значень X_A , X_B при певній довірчій ймовірності (як правило, $P=0,95$):

$$t_{A,B} = \frac{X_A - X_B}{S_{A,B}} \times \sqrt{\frac{n_A \times n_B}{n_A + n_B}} \quad (21)$$

Розраховане значення $t_{A,B}$ порівнюють із значенням коефіцієнту Стюдента (число ступеней волі $f=n-2$). При $t_{A,B} < t_{\text{табл.}}$ розходження двох методів незначне і викликане випадковими похибками. Якщо ж $t_{A,B} > t_{\text{табл.}}$, то методи неадекватні.

На практиці зручно вираховувати значення $t_{A,B}$ зразу за об'єднаною формулою:

$$t_{A,B} = \frac{X_A - X_B}{\sqrt{\frac{[(n_A - 1) \times S_A^2 + (n_B - 1) \times S_B^2](n_A + n_B)}{(n_A + n_B - 2) \times n_A \times n_B}}} \quad (22)$$

1.1.8. Значущі цифри і правила заокруглення

Вимірюючи будь-яку величину, експериментатор одержує певний набір цифр. Але результатом вимірювання мають бути лише *значущі цифри* – всі достовірно відомі цифри з урахуванням першої з недостовірних цифр. **Отже, усі результати слід заокруглювати до першої недостовірної цифри.** Не завжди просто визначити, які з експериментально одержаних цифр достовірні. Для оцінки достовірності результатів аналізу слід знати реальні можливості застосованого методу. Якщо відсутні метрологічні критерії (стандартне відхилення, розмах варіювання, довірчий інтервал), то недостовірність приймають як таку, що дорівнює ± 1 в останній значущій цифрі. Нуль у числах може бути значущим і незначущим. Нулі, які знаходяться на початку числа, завжди є незначущими і використовуються тільки для зазначення місця коми десяткового дробу. Нулі, які знаходяться між цифрами, завжди є значущими. Наприклад, в числі 0,001 є одна значуща цифра, в числі 0,305 є три значущі цифри. Нулі в кінці числа вважають значущими. Якщо ж нуль служить, щоб вказати місце коми в десятковому дробі, його слід виключити й записати число, використовуючи множення на 10^n . Наприклад, в числі 120000, значущими є всі шість цифр. Якщо ж вважають, що значущих цифр лише три, його слід записати у вигляді $1,20 \cdot 10^5$.

При будь-яких розрахунках слід вміти визначити кількість значущих цифр у числі, одержаному в результаті арифметичних дій з числами, заданими експериментально, розрахунком або взятими з таблиці.

Заокруглення чисел. Результат обрахунків повинен містити лише значущі цифри незалежно від того, скільки цифр входило в числа, використані при

розрахунках. Зазвичай незначущі цифри відкидають, закругляючи число, при цьому останню цифру збільшують на одиницю, якщо наступна цифра більша чи рівна 5. Якщо цифра менша 5, то останню цифру залишають без змін.

Додавання і віднімання – значущість суми або різниці визначається значущістю числа з найменшою кількістю десяткових знаків:

$$25,1 + 4 + 0,25 = 29,35 \text{ слід заокруглити до } 29.$$

Числа, що містять ступені, перетворюють, приводячи показники ступенів до найбільшого. Наприклад, при додаванні чисел $4,00 \times 10^{-2}$, $5,55 \times 10^{-3}$, 1×10^{-6} перетворюємо їх таким чином, щоб всі експоненти були рівні: $4,00 \times 10^{-2}$, $0,555 \times 10^{-2}$, $0,0001 \times 10^{-2}$. Отримуємо число 4,5551, яке заокруглюємо до $4,56 \times 10^{-2}$.

Множення і ділення – використовують наступне правило: значущість добутку або частки визначається значущістю співмножника з найменшим числом значущих цифр. Наприклад, при множенні чисел $1,5 \times 2,35 = 3,5$ (а не 3,525). Проте коректніше опиратись на порівнянні недостовірностей співмножників і добутку (чи частки). Наприклад, при діленні 98 на 87,25 недостовірною є друга цифра після коми, отже $98:87,25 = 1,12$ (а не 1,1232....).

Піднесення до степеня – відносна недостовірність результатів збільшується в число разів, що дорівнює показнику степеня. Так, при піднесенні до квадрату вона подвоюється.

Добування кореня – відносна недостовірність результату вдвічі менша відносної недостовірності підкореневого числа. Наприклад, $\sqrt{1,00} = 1,000$, тому що відносна недостовірність числа 1,00 дорівнює 0,01, а результат добування кореня – 0,005. Тобто, невизначеність закладено в третьому знаку після коми.

Логарифмування – кількість значущих цифр у мантиї дорівнює кількості цифр, які має нестепеневий член числа. Наприклад: $\lg 0,1 \times 10^{-2} = -3,0$; $\lg 0,10 \times 10^{-2} = -3,00$; $\lg 0,1 = -1,0$. При обчисленні антилогарифмів чисел кількість значущих цифр зменшується, наприклад, $\text{ant } \lg 10,23 = 1,7 \times 10^{-10}$.

РОЗДІЛ 2

КИСЛОТНО-ОСНОВНЕ ТИТРУВАННЯ

Метод кислотно-основного титрування заснований на реакції взаємодії між кислотами та основами, тобто на реакції нейтралізації. Метод базується на використанні протолітичних реакцій, зокрема, для водних розчинів:



Метод дозволяє визначати концентрацію багатьох неорганічних та органічних речовин, що володіють кислотно-основними властивостями. Цей метод використовують для визначення кислот, лугів та солей, які при гідролізі утворюють кислу або лужну реакції середовища. За допомогою кислотно-основного методу титрування та розрахункових формул можна визначити концентрацію речовин, які у розчинах дають кислу або лужну реакцію середовища. Даний метод традиційно використовують для визначення HCl , NH_4OH , NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, CH_3COOK , фенолів, натрія бензоата, кофеїна-бензоат натрію, аскорбінової, нікотинової, глютамінової кислот тощо (більш ніж 40% фармакопейних лікарських речовин).

В залежності від природи титранта розрізняють ацидиметричне (титрант – кислота) та алкаліметричне (титрант – основа) титрування. Графічним виразом процесу титрування є крива титрування – зміна рН від об'єму(частки) титранта.

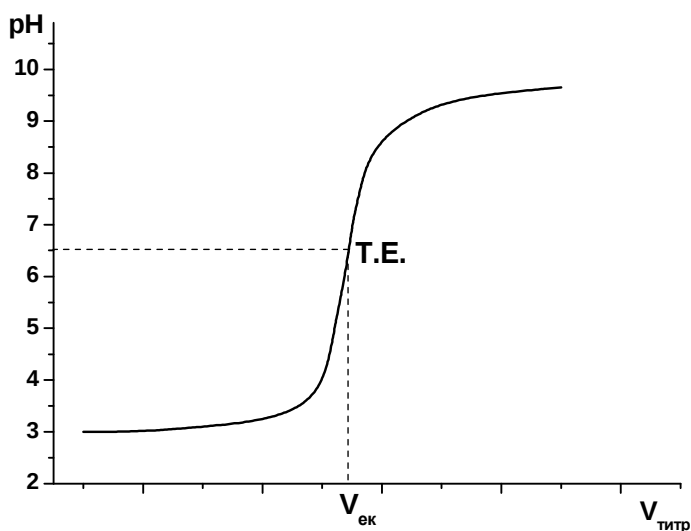


Рис. 11. Крива титрування в кислотно-основному методі

Можливість кислотно-основного титрування й підбір індикатора здійснюють за допомогою даних кривих титрування.

При титруванні кислотами та основами користуються різними методами встановлення точки еквівалентності. Найбільш широко використовуються для цього різні органічні речовини, які мають характер кислот чи основ і змінюють своє забарвлення в залежності від величини рН розчину.

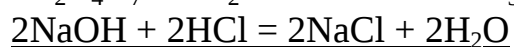
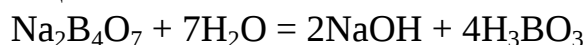
Основною вимогою при виборі індикатора є близькість значень показника титрування індикатора (рТ) і рН точки еквівалентності. Таким чином, для вибору індикатора необхідно, перш за все, скласти рівняння реакції і підрахувати рН розчину в точці еквівалентності. Далі знаходять індикатор, в якого величина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

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

2.1. Вихідні речовини. Приготування робочого розчину бури

Як вихідні речовини найчастіше використовують буру, натрію карбонат, меркурію оксид, натрію йодат, натрію оксалат та ін.

Розглянемо детальніше властивості бури ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), як вихідної речовини. При взаємодії розчину бури із хлоридною кислотою проходить реакція:



Перевага бури, як вихідної речовини, у великій еквівалентній масі:

$$M_{\text{екв}} = f \times M_r = 0,5 \times 381,42 = 190,71 \text{ г}$$

Недоліком бури є те, що десяти водна сіль при зберіганні поступово втрачає частину кристалізаційної води й склад такої вивіреної солі не відповідає хімічній формулі; тому буру потрібно перекристалізувати перед тим, як використати її для встановлення концентрації кислоти.

Для приготування 250 мл розчину бури з концентрацією 0,1 моль-екв/л необхідно на аналітичних терезах відважити потрібну кількість бури, вираховану з формули:

$$m = \frac{0,1 \times 250 \times 381,4}{2 \times 1000} = 4,7678$$

тобто наважка має дорівнювати 4,7678 г.

Наважку солі зважують в стакані ємністю 100-150 мл, приливають в стакан 30-50 мл гарячої води і переносять через лійку в мірну колбу ємністю 250 мл. Стакан і лійку промивають декілька раз водою, збираючи промивну воду в ту ж мірну колбу. Потім доводять розчин водою до мітки і добре перемішують вміст колби. Точну концентрацію (в моль-екв/л) приготованого розчину вираховуємо за формулою:

$$C = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot f \cdot M_r}$$

2.2. Приготування розчину хлоридної (соляної) кислоти

Оскільки хлоридна кислота за агрегатним станом – це розчин, то спочатку готують розчин приблизної концентрації – 0,1 моль-екв/л, точну концентрацію якого встановлюють за якою-небудь вихідною речовиною (наприклад, бурою).

Кількість кислоти, необхідної для приготування 500 мл 0,1 моль-екв/л розчину, підраховують наступним чином. Так як концентрація продажного реактиву (з густиною 1,19 г/см³) є приблизно 37%-ною, то в 100 г розчину такої кислоти міститься 37 г HCl.

Молекулярна маса кислоти дорівнює 36,46, тому для приготування 500 мл 0,1 моль-екв/л розчину потрібно взяти 1,823 г HCl.

Така кількість HCl міститься приблизно в 5 г концентрованої кислоти.

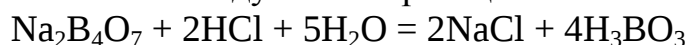
Концентровану кислоту зручніше міряти, ніж важити. Для визначення об'єму знайдену масу ділять на питому густину:

$$V = \frac{5}{1,19} \approx 4,4 \text{ мл.}$$

Таким чином, для приготування 500 мл розчину кислоти з наближеною концентрацією 0,1 моль-екв/л хлористоводневої кислоти відмірюють циліндром чи мензуркою 4,4 мл концентрованої кислоти, кількісно переносять в мірний циліндр на 1000 мл і доводять об'єм водою до 500 мл.

2.3. Стандартизація розчину хлоридної кислоти

В основі методу лежить реакція:



Для встановлення концентрації приготованого розчину HCl відбирають в конічну колбу на 100 мл мірною піпеткою аліквоту (10-25 мл) розчину бури і прибавляють до розчину 2-3 краплі індикатора.

Вибір індикатора зумовлений тим, що в точці еквівалентності розчин повинен містити лише хлористий натрій і борну кислоту, яка обумовлює слабо кислу реакцію розчину. Значення рН розчину в точці еквівалентності можна підрахувати, якщо виходити з величини константи дисоціації борної кислоти. Відомо, що для слабкої кислоти:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK} - \frac{1}{2}\lg C_{\text{кисл}}$$

Концентрація борної кислоти в кінці титрування дорівнює приблизно 0,1 моль-екв/л, а pK=9,2. Значить:

$$\text{pH} = 4,6 - \frac{1}{2}\lg 0,1 = 4,6 + 0,5 = 5,1$$

Титрування буде найбільш точним в тому випадку, якщо взяти індикатор з показником титрування 5,1, або найбільш близьким до цього значення. Найкраще підходить метил-червоний, так як його значення $pT=5$. Можна взяти також метил-оранжевий, хоч при титруванні з цим індикатором витрачається деяка надлишкова кількість HCl , що може бути враховано за допомогою “холостого досліду”.

Для того, щоб полегшити спостереження за переходом забарвлення, можна титрувати “із свідком”, В ролі “свідка” беруть небагато розчину бури, доводячи його водою до об’єму, однакового з об’ємом досліджуваного розчину в кінці титрування. При користуванні таким “свідком” титрують до появи в досліджуваному розчині оранжевого відтінку, що легко бачити при порівнянні з жовтим забарвленням “свідка”.

Концентрацію кислоти вважають встановленою правильно, якщо результати щонайменше трьох послідовних титрувань показують розходження не більше 0,1 мл. Тоді для підрахунку концентрації кислоти беруть середнє арифметичне з одержаних даних.

Розрахунок точної концентрації розчину хлоридної (соляної) кислоти проводять з формули:

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

де:

C_1 – концентрація розчину бури,

V_1 - об’єм розчину бури, взятого для титрування (в мл),

C_2 - концентрація розчину HCl ,

V_2 - об’єм кислоти, витраченої на титрування бури (в мл).

Робочий титрований розчин кислоти зберігають в склянці з пробкою. На склянку наклеюють етикетку, на якій вказують назву кислоти, її концентрацію, дату встановлення концентрації й прізвище виконавця.

2.4.Приготування робочого розчину лугу

Для титрування найчастіше використовують розчин гідроксиду калію чи натрію. Розчин їдкого натру підходить більше, бо його легше одержати вільним від домішок карбонатів.

Гідроксид натрію не володіє властивостями вихідної речовини: він гігроскопічний, легко реагує з вуглекислим газом повітря, в ньому часто бувають інші домішки. Тому спочатку готують його розчин приблизної концентрації 0,1 моль-екв/л, а потім точну концентрацію встановлюють за вихідною речовиною (можна за відтитрованим розчином HCl). Кількість $NaOH$, необхідну для приготування 500 мл 0,1 моль-екв/л розчину, підраховують за формулою:

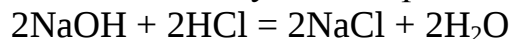
$$m = 0,1 \times 500 \times 0,040 = 2 \text{ г}$$

Для цього на технічних вагах зважують 2 г гідроксиду натрію в стакані ємністю 100-150 мл і розчиняють в 30-50 мл води. Після повного розчинення наважки розчин кількісно переносять в циліндр і доводять об’єм до 500 мл водою.

При приготуванні розчину лугу необхідно розбавляти розчин водою, вільною від вуглекислого газу. Дистильовану воду з великим вмістом вуглекислого газу необхідно попередньо прокип'ятити.

2.5. Стандартизація розчину гідроксиду натрію

В основі методу лежить реакції нейтралізації:



При встановленні концентрації розчину лугу за робочим титрованим розчином хлоридної кислоти можна використовувати як сильні, так і слабкі індикатори. Поблизу точки еквівалентності відбувається велика зміна рН, в межах якої знаходяться показники титрування багатьох індикаторів

У зв'язку з присутністю в розчині NaOH домішок карбонату натрію краще титрування проводити з метилоранжем.

Для встановлення концентрації лугу в конічну колбу на 100 мл відбирають піпеткою аліквоту розчину NaOH, додають до розчину 2-3 краплі метилоранжу і титрують із бюретки робочим розчином хлоридної кислоти до появи оранжевого забарвлення.

Титрування повторюють 3-4 рази і для підрахунку концентрації беруть середнє з результатів, що добре сходяться.

Розрахунок точної концентрації розчину NaOH проводять за формулою:

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

де:

C_1 - концентрація розчину лугу

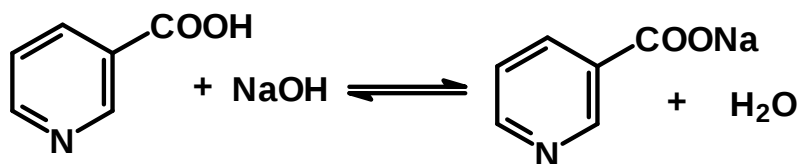
V_1 - об'єм лугу, взятого для титрування (в мл),

C_2 - концентрація розчину кислоти,

V_2 - об'єм кислоти, витраченої на титрування (в мл)

2.6. Визначення нікотинової кислоти

В основі методу лежить наступна реакція:



Так як, нікотинова кислота відноситься до слабких кислот, тому її водні розчини внаслідок гідролізу мають лужну реакцією, а отже, в якості індикатора використовують фенолфталеїн.

ХІД АНАЛІЗУ

Наважку 0,3 г субстанції зважують на аналітичних вагах, поміщають у конічну колбу місткістю 100 см³, розчиняють у 25 мл свіжопркип'яченої гарячої води і по охолодженні додають 2-3 краплі фенолфталеїну та титрують 0,1 моль/л розчином натрію гідрооксиду до появи рожевого забарвлення, що не

зникає на протязі 1-2 хвилин. Вміст нікотинової кислоти розраховують за формулою:

$$\%H.K. = \frac{C \times V \times f \times M_{H.K.}}{10 \times q}$$

де:

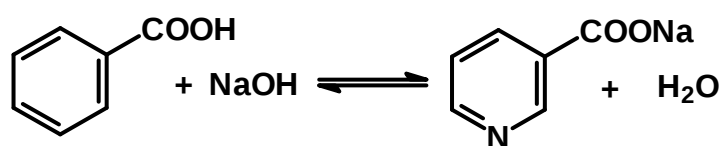
C – концентрація розчину натрій гідроксиду (моль/л)

f – фактор еквівалентності (1)

M – молекулярна маса нікотинової кислоти

2.7. Визначення бензойної кислоти

В основі методу лежить наступна реакція:



Оскільки, бензойна кислота в воді практично не розчиняється, наважку розчиняють у спирті. До того ж у спиртовому середовищі знижується ступінь гідролізу утвореної солі

ХІД АНАЛІЗУ

Наважку 0,2 г субстанції зважують на аналітичних вагах, поміщають у конічну колбу місткістю 100 см³, розчиняють у 20 мл нейтралізованого за за фенолфталеїном спирту і тирують з тим же індикатором 0,1 моль/л розчином натрію гідроксиду до появи рожевого забарвлення, що не зникає на протязі 1-2 хвилин. Вміст бензойної кислоти розраховують за формулою:

$$\%B.K. = \frac{C \times V \times f \times M_{B.K.}}{10 \times q}$$

де: C – концентрація розчину натрій гідроксиду (моль/л)

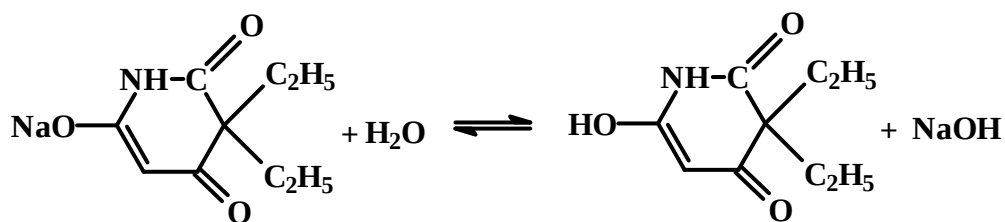
f – фактор еквівалентності (1)

M – молекулярна маса бензойної кислоти

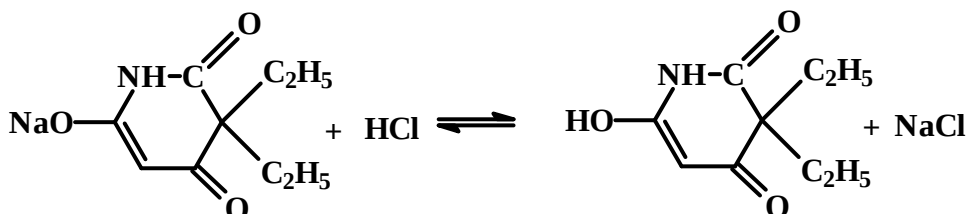
2.8. Визначення барбітал-натрію

Так як, барбітал-натрію являє обою сіль утворену сильною основою та слабкою кислотою, у водних розчинах буде гідролізувати з утворенням гідроксиду натрія, який відтитровується соляною кислотою.

В основі визначення лежать наступні реакції:



В загальному:



ХІД АНАЛІЗУ

Наважку 0,5 г субстанції зважують на аналітичних вагах, поміщають у конічну колбу місткістю 100 см³, розчиняють у 30 мл свіжо перевареної та охолодженої води, додають 2-3 краплі метилового оранжевого і 0,1 моль/л розчином хлороводневої кислоти до появи рожевого забарвлення, що не зникає на протязі 1-2 хвилин. Вміст барбітал-натрію розраховують за формулою:

$$\%B-H. = \frac{C \times V \times f \times M_{B-K.}}{10 \times q}$$

де: С – концентрація розчину натрій гідроксиду (моль/л)

f – фактор еквівалентності (1)

M – молекулярна маса барбітал-натрію

2.9. Титрування сумішей з фіксацією двох точок еквівалентності

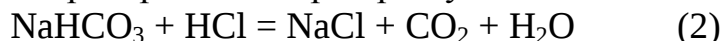
Лікарські препарати часто виготовляють як суміш різних інгредієнтів, які потрібно визначати окремо у випадку кількісного аналізу. Методом кислотно-основного титрування дають змогу визначати не тільки індивідуальні речовини, але і суміші різних за силою кислот (основ), солей, які гідролізують, а також суміш солей і кислот (основ). Титрування в таких випадках проводять із врахуванням ступінчастої іонізації або ступінчастого постадійного гідролізу, що дає можливість диференційного титрування з фіксуванням декількох точок еквівалентності. Даний метод титрування можна застосовувати для аналізу багатокомпонентних лікарських сумішей, які входять до складу сучасних фармацевтичних препаратів, а також визначати домішки, які проявляють кислотно-основні властивості.

2.9.1. Визначення Na_2CO_3 та NaHCO_3 в суміші

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



Потім утворений гідрокарбонат натрію реагує далі з кислотою:



Тобто, крива титрування соди кислотою має два скачки й реакція характеризується двома точками еквівалентності (рис 12).

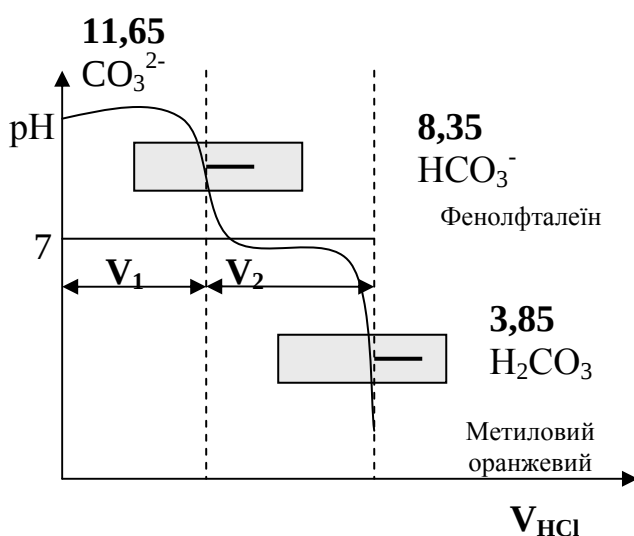


Рис.12. Крива титрування суміші карбонату та гідрокарбонату натрію

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

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2} = \frac{6,5 + 10,2}{2} = 8,35$$

де K_1 і K_2 - константи кислотності карбонатної кислоти.

Індикатором, який є найбільш придатним для фіксування 1 точки еквівалентності є фенолфталеїн.

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

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

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

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

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

K_1 - перша константа дисоціації карбонатної кислоти.

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

ХІД АНАЛІЗУ

Наважку 1,0-1,5 г досліджуваного зразка, зважену на аналітичних вагах, розчиняють у воді і доводять об'єм розчину в мірній колбі до 250 мл. Для кожного титрування відбирають піпеткою аліквоту розчину в конічну колбу, прибавляють 2-3 краплі фенолфталеїну і титрують розчином хлоридної кислоти до знебарвлення малинового кольору фенолфталеїну.

Після того, як досягнута перша точка еквівалентності, роблять підрахунок по шкалі бюретки кількості кислоти, що пішла на титрування (V_1). Після чого до титрованого розчину прибавляють 2-3 краплі метилоранжу і продовжують титрувати до забарвлення розчину в оранжевий колір (не доливаючи в бюретку розчину HCl). Роблять другий підрахунок по шкалі бюретки (V_2).

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

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{C \times 2V_1 \times f \times M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{10 \times q} \times \frac{V_k}{V_n}$$

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

f - фактор еквівалентності (1/2)

M - молекулярна маса

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

Масову частку гідрокарбонату натрію підраховують за формулою:

$$\% \text{NaHCO}_3 = \frac{C \times (V_2 - 2V_1) \times f \times M_{\text{NaHCO}_3}}{10 \times q} \times \frac{V_k}{V_n}$$

2.9.2. Визначення аміаку в солях чи мінеральних добривах

За допомогою методу кислотного-основного титрування можна визначити вміст аміаку в солях амонію (мінеральних добривах). Так як безпосередньо титрувати сіль амонію лугом не можна через відсутність достатньо великого стрибка на кривій титрування (неможливо підібрати індикатор, оскільки скачок титрування менше 2 од. рН), приходиться використовувати непрямі методи титрування, а саме - метод зворотного титрування (залишків) чи метод заміщення.

Метод зворотного титрування

Досліджуваний розчин обробляють надлишком гідроксиду натрію. Аміак, що утворюється, відганяють, збираючи відгін в робочий титрований розчин хлоридної кислоти, після чого титрують залишок луку кислотою.

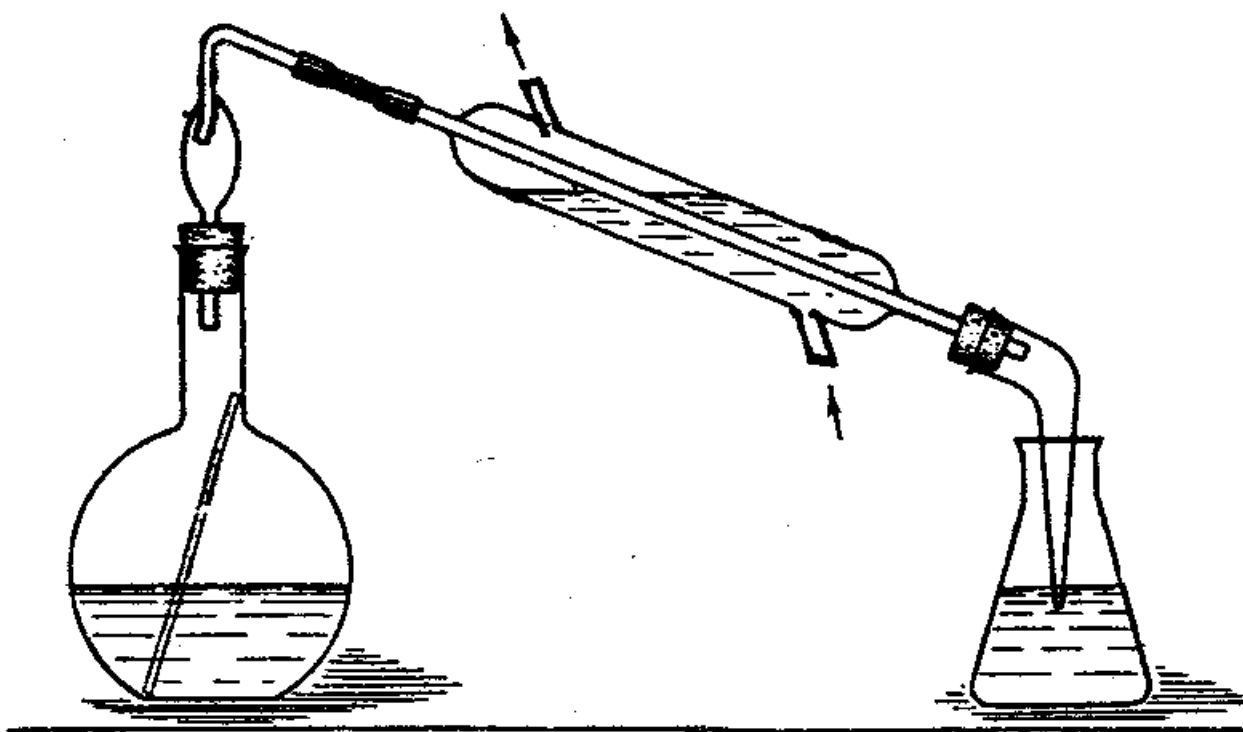


Рис. 13. Визначення аміаку за методом залишку

Цей метод може використовуватись в усіх випадках, незалежно від присутності в аналізованому розчині сторонніх кислот, лугів, солей алюмінію, феруму і т.д. Проте відганяти аміак треба в перегінному апараті, що займає досить багато часу. Тому для аналізу препаратів амонійних солей, що не містять вільних кислот і лугів, використовують інший спосіб.

Амонійну сіль обробляють надлишком робочого розчину гідроксиду натрію й аміак, що утворюється, відганяють кип'ятінням. Залишок NaOH титрують розчином хлоридної кислоти.

ХІД ВИЗНАЧЕННЯ

Зважують на аналітичних вагах наважку амонійної солі з таким розрахунком, щоб одержати 250 мл приблизно 0,1 моль-екв/л розчину (див. формулу 4).

Так, при аналізі сульфату амонію, величина наважки рівна:

$$m=0,1 \times 250 \times 0,066=1,47 \text{ г}$$

Наважку розчиняють в стакані, переносять в мірну колбу на 250 мл і доводять об'єм розчину до мітки. Відбирають із колби піпеткою аліквоту (10-25 мл) розчину, переносять в конічну колбу на 200 мл і прибавляють 50 мл робочого розчину NaOH. Вміст колби кип'ятять до повного видалення аміаку (контролюють введенням в пар червоного лакмусового папірця, або папірця, змоченого розчином нітрату ртуті(I). Якщо аміаку нема, лакмусовий папірець не повинен синіти, а папірець, змочений $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, не повинен чорніти. Коли весь аміак видалено, розчин охолоджують і титрують 0,1 М робочим розчином хлоридної кислоти в присутності метилоранжу. Вміст аміаку в амонійній солі підраховують за формулою:

$$\% \text{NH}_3 = \frac{(C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} - C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}) \times M_{\text{NH}_3}}{10 \times q} \times \frac{V_k}{V_n}$$

де:

C_{NaOH} , C_{HCl} – концентрації розчинів гідроксиду натрію і хлоридної кислоти,

V_{NaOH} , V_{HCl} - об'єм розчинів гідроксиду натрію і хлоридної кислоти, затраченої на титрування, у мл;

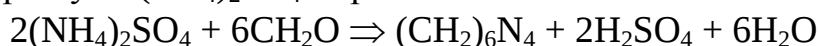
V_k - загальний об'єм аналізуючого розчину в мл (250 мл)

V_n - об'єм аналізуючого розчину, взятого для титрування, в мл

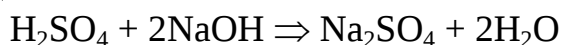
q - наважка проби, в г.

Метод заміщення

Метод заміщення полягає в тому, що будь-яку речовину, яку не вдається прямо титрувати відповідним робочим розчином, заміщують еквівалентною кількістю іншої речовини, яка титрується. В даному випадку таке заміщення проводять, прибавляючи до розчину солі амонію розчин формальдегіду HCHO (формалін), що реагує з $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ за рівнянням:



Утворювана при реакції сполука $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ називається гексаметилентетрааміном (або уротропіном). Так як кількість H_2SO_4 , що утворюється в реакції, еквівалентна взятій кількості $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, то, відтитрувавши H_2SO_4 розчином NaOH, легко підрахувати кількість $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, а значить, і NH_3 в наважці:



ХІД ВИЗНАЧЕННЯ

Відбирають аліквотну частину аналізуючого розчину амонійної солі (див. "Метод зворотного титрування"), додають 5 мл 40%-ного розчину формаліну і декілька краплин розчину фенолфталеїну. (Розчин формаліну попередньо повинен бути точно нейтралізований лугом, так як формалін завжди містить домішки мурашиної кислоти HCOOH. Якщо її не нейтралізувати, то визначення дає невірний результат.)

Суміш залишають на декілька хвилин, після чого відтитровують кислоту розчином NaOH до слабо рожевого забарвлення, що не зникає від однієї краплі протягом 30 секунд.

Вміст аміаку в амонійній солі підраховують за формулою:

$$\%NH_3 = \frac{C_{NaOH} \times V_{NaOH} \times M_{NH_3}}{10 \times q} \times \frac{V_k}{V_n};$$

2.10. Кислотно-основне титрування в неводному середовищі

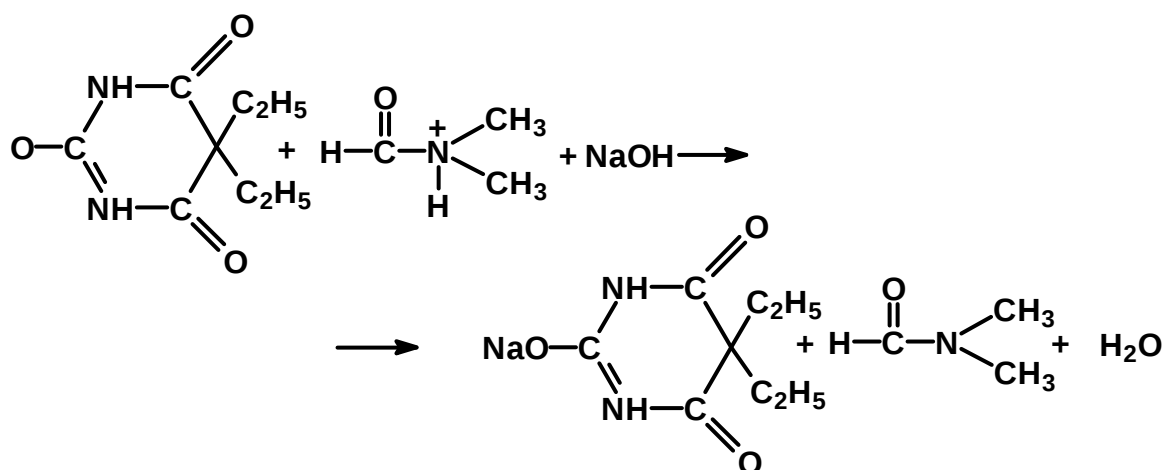
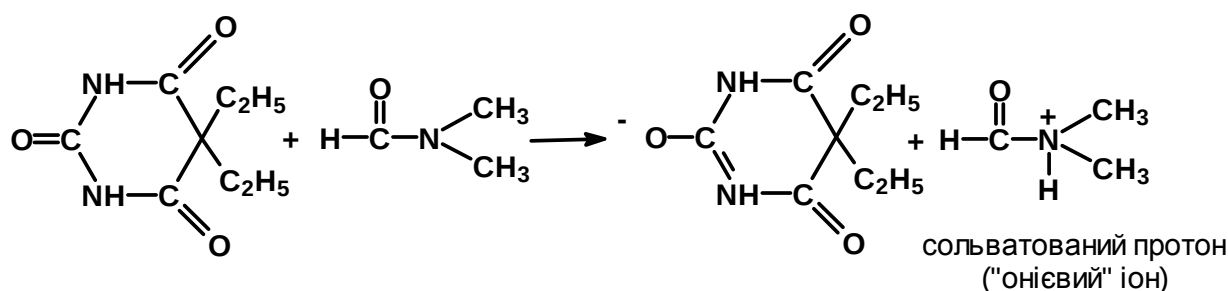
Метод кислотно-основного титрування в неводних середовищах значно поширює область аналітичних визначень у порівнянні з водними розчинниками. Даний метод застосовують для кількісного визначення сполук, що являють собою кислоти, основи або солі, титрування яких у воді утруднено або неможливо внаслідок слабких кислотно-основних властивості сполук. Основна перевага даного методу заключається перш за все в тому, що він дозволяє титрувати з достовірною точністю не тільки сильні кислоти та основи, але слабкі та дуже слабкі кислоти, основи, їх солі та багатокомпонентні суміші без їх попереднього розділення. За допомогою даного методу титрувати можна як безбарвні так і забарвлені розчини, а також дає змогу визначати концентрацію речовин, які є погано розчинні в воді. Метод неводного титрування дає більш точні результати в порівнянні з точністю титрування водних розчинів. Оскільки внаслідок невеликого, як правило, поверхневого натягу органічних розчинників розміри крапель неводних розчинів є меншими, ніж розміри крапель водних розчинів.

Під впливом різних розчинників властивості однієї і тієї ж речовини можуть різко змінюватися. Сила кислоти або основи визначається ступенем їх взаємодії з розчинником. Правильно підібраний неводний розчинник може посилювати основні або кислотні властивості слабкої основи або слабкої кислоти, що робить можливим їх кількісне визначення кислотно-основним титруванням. Метод широко використовують у практиці фармацевтичного аналізу визначення лікарських препаратів (барбітуратів, кофеїну, різноманітних гідрогалогенідів).

2.10.1. Визначення барбіталу

Барбітал являє собою слабку кислоту, яку відтитрувати у водному розчині неможливо, тому титрування проводять в суміші диметилформаміду (ДМФА) та бензену. Володіючи протоакцепторними властивостями ДМФА приєднує протон слабкої кислоти, тим самим посилюючи її кислотні властивості. В якості індикатора використовують тимоловий синій (перехід забарвлення від жовтого до синього).

В основі визначення барбіталу лежить наступна реакція:



ХІД ВИЗНАЧЕННЯ

Наважку 0,15 г субстанції зважують на аналітичних вагах, поміщають у конічну колбу місткістю 100 см³, розчиняють у 10 мл суміші ДМФА:бензину (1:3), попередньо нейтралізованій за тимоловим синім у ДМФА, титрують з тим же індикатором 0,1 моль/л розчином натрію гідроксиду натрія в суміші метилового спирту та бензину до синього забарвлення. Вміст барбіталу розраховують за формулою:

$$\%B. = \frac{C \times V \times f \times M_{B.}}{10 \times q}$$

де: C – концентрація розчину натрій гідроксиду (моль/л)

f – фактор еквівалентності (1)

M – молекулярна маса барбіталу

РОЗДІЛ 3

МЕТОДИ ОКИСНО-ВІДНОВНОГО ТИТРУВАННЯ (Редоксиметрія)

Методи титриметрії, що базуються на передачі електронів, відносяться до методів окислення-відновлення (редоксиметрія). Найважливішими з них є: перманганатометрія, йодометрія, хроматометрія, броматометрія та інші.

Реакції окислення-відновлення більш складні, ніж кислотно-основні. Для цих реакцій важливе значення має величина окисно-відновного потенціалу учасників реакції. Знаючи їх величину, можна передбачити напрямок процесів.

Величина потенціалу залежить від природи речовин, середовища, концентрації окисленої та відновленої форм і виражається формулою Нернста:

$$E_x = E_o + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[A_{\text{окисл}}]}{[A_{\text{відн}}]}$$

де

E_x – окисно-відновний потенціал системи ($A_{\text{окисл.}} + ne^- = A_{\text{відн.}}$) за даних умов;

E_o – нормальний (стандартний) потенціал;

R – газова постійна;

T – абсолютна температура;

n – число електронів в даній електронно-іонній рівновазі;

F – число Фарадея;

$A_{\text{окисл.}}$ і $A_{\text{відн.}}$ – активності (рівноважні концентрації) окисленої та відновної форм.

Підставляючи відповідні значення постійних величин, одержимо для нормальних умов простіший вираз:

$$E_x = E_o + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[C_{\text{ок.}}]}{[C_{\text{від.}}]}$$

Цією формулою користуються для розрахунку впливу концентрації взаємодіючих йонів на окисно-відновний потенціал.

Це дуже розповсюджені методи титриметричного аналізу, що дозволяють прямо або зворотно визначати практично всі неорганічні лікарські речовини, здатні, за певних умов, стехіометрично приймати або віддавати електрони, тобто бути окисниками або відновниками. Крім, того такі методи придатні для визначення багатьох органічних лікарських речовин, які є потенційними відновниками, і тому можуть бути окиснені до речовин з меншою відновною здатністю, ніж вихідні речовини.

У залежності від властивостей титранту, що використовують, розрізняють:

- оксидиметрію;
- редуктометрію.

Оксидиметрія – метод визначення відновників шляхом титрування їх стандартними розчинами окисників (перманганатометрія, броматометрія, хроматометрія).

Редуктометрія – метод визначення окисників шляхом титрування їх стандартними розчинами відновників (гідразинометрія, аскорбінометрія, ферометрія).

Реакції, які застосовуються в методі окисно-відновного титрування, повинні відповідати загальним вимогам, які висуваються до реакцій в титриметричному аналізі, тобто повинні проходити швидко, кількісно, стехіометрично.

Стехіометрична взаємодія титранту і речовини, що визначається як одна із умов використання реакцій в титриметричному аналізі, в ряді випадків не виконується, що пояснюється перебігом побічних, так званих індуктованих (кон'югованих) реакцій.

Кон'югованими реакціями окиснення-відновлення називають такі дві реакції, з яких одна перебігає спонтанно (первинна реакція), а друга (вторинна) – тільки тоді, коли в цьому ж розчині проходить перша реакція. Речовину, яка бере участь в обох реакціях, називають *актором*; речовину, яка бере участь тільки в первинній реакції – *індуктором*; речовину, яка бере участь тільки у вторинній реакції, — *акцептором*.

Кон'юговані реакції окиснення-відновлення відрізняються під каталітичних тим, що після закінчення реакції всі три речовини, які беруть в ній участь — актор, індуктор, акцептор — перетворюються в інші продукти. Можливість перебігу кон'югованих реакцій треба враховувати при аналізі, наприклад, в перманганатометрії

У методах окисно-відновного титрування використовують пряме, зворотне, замісне титрування.

Пряме титрування використовують у тих випадках, коли швидкість реакції досить велика, а $\Delta E > 0,4 \text{ В}$, що забезпечує повноту її перебігу.

Зворотне титрування використовують, якщо реакція перебігає повільно та для її завершення потрібний час, а також для визначення летких сполук та тихих, що прямо не реагують з титрантом.

Титрування за *способом заміщення* використовують у тих випадках, коли досліджувана речовина не реагує з титрантом або реакція не стехіометрична. Так, при йодиметричному визначенні сильних окисників у кислому середовищі до їх розчину додають надлишок розчину калію йодиду. Дийод, який виділився при цьому, відтитровують стандартним розчином натрію тіосульфату.

Кінцеву точку титрування в окисно-відновних методах визначають без індикаторним методом, та за допомогою специфічних і редокс-індикаторів – речовин, здатних у середовищі з певним окисно-відновним потенціалом окислюватись і змінювати своє забарвлення, а також специфічних індикаторів (метиловий червоний у броматометрії; крохмаль у йодометрії).

Безіндикаторні методи використовують тоді, коли $\square_{\text{итр}}$ ант забарвлений, а продукт його реакції з досліджуваною речовиною — безбарвний (перманганатометрія), або в тому випадку, коли продукт реакції має інтенсивне забарвлення (йодометрія, броматометрія).

До *специфічних індикаторів* відносять крохмаль, який використовують у йодометрії ф який утворює з дийодидом сполуку інтенсивно-синього кольору.

Зворотні окисно-відновні індикатори – це індикатори, які помітно і зворотно змінюють свій колір у залежності від зміни окисно-відновного потенціалу системи.

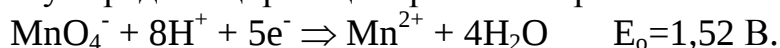
У деяких методах використовують рН-індикатори, які руйнуються надлишком титранту, унаслідок чого їх забарвлення незворотно змінюється (так у броматометрії в якості індикатора використовують метиловий оранжевий або метиловий червоний).

3.1. ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯ

Перманганатометрія – метод аналізу, робочим розчином якого служить перманганат калію KMnO_4 . Метод було вперше запропоновано для визначення феруму Маргерітом в 1846 році.

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

У сильно кислому середовищі реакція протікає за рівнянням:



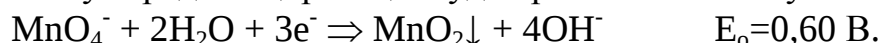
Кислоту слід вводити в такій кількості, щоб розчин був приблизно 1 моль/л по відношенню до іонів гідрогену. Найбільш ефективно використовувати для цього сульфатну кислоту.

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



Осад MnO_2 затрудняє спостереження точки кінця титрування і робить визначення менш зручним.

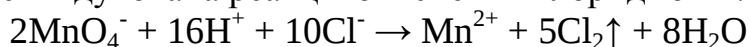
У слабо лужному середовищі реакція буде протікати за наступною реакцією:



Однак, титрування в слабо кислому або лужному розчині при відповідних умовах може дати непогані результати, наприклад, при визначенні мангану й хрому.

Тому для аналізу найчастіше за все використовують окисні властивості перманганат-іонів у кислому середовищі, тому що продуктом їх відновлення в такому випадку є безбарвні Mn^{2+} - іони (на відміну від бурого осаду MnO_2), на фоні яких чітко видно появу забарвлення від надлишкової каплі титранту.

Потрібне значення рН створюють за допомогою розчину сульфатної кислоти. Інші сильні мінералні кислоти не використовують. Оскільки, нітратна кислота сама має окиснювальні властивості, і в її присутності стає можливим перебіг побічних реакцій. У розчині хлоридної кислоти (у присутності слідів Fe^{2+} -іонів). Відбувається індукована реакція окиснення хлорид-іонів:



Тому результати окиснення будуть дещо завищені, за рахунок додаткового витрачання перманганату на окиснення хлорид-іонів.

Перманганат калію не володіє властивостями вихідної речовини, препарат завжди містить більшу або меншу кількість домішок, яких важко позбутись.

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

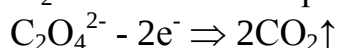
Для кількісних визначень найзручніше користуватися 0,05-0,1 моль-екв/л розчинами перманганату калію. Розчини більшої концентрації не застосовують через обмежену розчинність KMnO_4 у воді. Більш розведені розчини нестійкі і швидко розкладаються.

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

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

3.1.1. Приготування розчину оксалатної кислоти

Оксалатна кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ окислюється розчином перманганату калію:



При окисленні кожний йон $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ втрачає два електрони, отже, фактор еквівалентності для оксалатної кислоти дорівнює 1/2 частини молекулярної маси (63,034 г).

Таким чином, для приготування 250 мл 0,1 моль-екв/л розчину оксалатної кислоти слід взяти наважку :

$$m_{\text{о.к.}} = 0,1 \times 250 \times 0,063034 = 1,5752 \text{ г.}$$

Відважте на аналітичних терезах (з точністю до четвертого знаку) близьку до теоретично розрахованої (1,5752 г) кількості оксалатної кислоти. Розчиніть у дистильованій воді, кількісно перенесіть у мірну колбу на 250 мл і доведіть об'єм водою до риски, після чого розчин у колбі старанно перемішайте.

Концентрацію розчину оксалатної кислоти визначають за формулою:

$$C_{\text{о.к.}} = \frac{m \times 1000}{V_{\text{о.к.}} \times f \times M_{\text{о.к.}}},$$

де $C_{\text{о.к.}}$ - концентрація оксалатної кислоти, моль/л
 $V_{\text{о.к.}}$ - об'єм оксалатної кислоти, в мл

m - наважка кислоти, г

$M_{\text{о.к.}}$ – молекулярна кислота оксалатної кислоти,

f – фактор еквівалентності.

3.1.2. Приготування робочого розчину перманганату калію

При титруванні розчином перманганату в кислому середовищі фактор еквівалентності KMnO_4 дорівнює $1/5$. Отже, для приготування 500 мл 0,05 моль-екв/л розчину слід взяти наважку:

$$m = 0,05 \times 500 \times 0,0313 = 0,7902 \approx 0,8 \text{ г.}$$

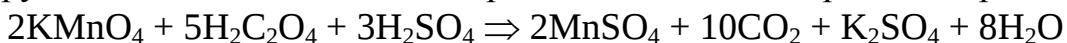
Відважте на технічних терезах близько 0,8 г KMnO_4 . Відміряйте циліндром 500 мл дистильованої води і біля 250 мл її нагрійте майже до кипіння. Невеликими порціями гарячої води обробляйте наважку KMnO_4 , час від часу зливаючи в чисто вимиту й промиту дистильованою водою склянку на 500 мл. Розчинивши таким чином всю наважку KMnO_4 , долийте в ту ж саму склянку залишок води і добре перемішайте розчин. Приготовлений розчин KMnO_4 зберігають в склянці з темного скла, закритій скляною пробкою.

3.1.3. Стандартизація розчину перманганату калію

Дотримуючись всіх правил, відбирають піпеткою аліквоту приготовленого розчину оксалатної кислоти і переносять у конічну колбу для титрування. Добавляють 5-10 мл розчину сульфатної кислоти (1:4), нагрівають на електричній плитці до температури 70-80°C. При цьому треба стежити за тим, щоб стінки колби вище рівня рідини надто не нагрівались, що може призвести до розкладу оксалатної кислоти:



Замість нагрівання на плитці можна до розчину оксалатної кислоти долити певну кількість кип'яченої води з таким розрахунком, щоб температура суміші в колбі після цього дорівнювала 70-80°C. Паралельно з цим готують бюретку з розчином KMnO_4 . Рівень рідини зручно встановлювати за верхнім меніском. При титруванні оксалатної кислоти перманганатом калію проходить реакція:



Реакція прискорюється не тільки за рахунок нагрівання й надлишку іонів H^+ , але й за рахунок каталізуючої дії Mn^{2+} , що утворюється в процесі самої реакції. Через це перші краплини розчину перманганату знебарвлюються дуже повільно. Коли ж утвориться достатня кількість йонів Mn^{2+} , титрування йде швидко і робочий розчин можна добавляти більшими порціями.

Наприкінці титрування розчин забарвлюється в рожевий колір, який не зникає протягом 1-2 хвилин, що є ознакою кінця титрування.

Визначення треба повторити з новими кількостями розчину оксалатної кислоти ще 2-3 рази, причому розходження між окремими паралельними пробами не повинно перевищувати 0,1 мл. Визначте середній об'єм розчину KMnO_4 , який пішов на титрування.

Концентрацію розчину перманганату обчислюють за рівнянням:

$$C_{KMnO_4} = \frac{C_{H_2C_2O_4} \times V_{H_2C_2O_4}}{V_{KMnO_4}}$$

3.1.4. Визначення оксалатної кислоти в розчині

Одержану у керівника кількість розчину оксалатної кислоти розведіть водою у мірній колбі до риски і старанно перемішайте. Після цього відберіть в конічну колбу для титрування аліквоту цього розчину і додайте до нього 5-10 мл розчину сульфатної кислоти (1:4), а тоді нагрійте суміш до 70-80°C і відтитруйте розчином перманганату. Остання крапля розчину $KMnO_4$ повинна забарвити всю рідину в рожевий колір, який не зникає протягом 1-2 хвилин. Титрування з близькими результатами проведіть щонайменше 2-3 рази, визначте середній об'єм перманганату, що пішов на титрування аліквоти досліджуваного розчину. Обчисліть масу кислоти в розчині за формулою:

$$m_{H_2C_2O_4} = C_{KMnO_4} \times V_{KMnO_4} \times f \times M_{H_2C_2O_4} \times \frac{V_K}{V_n}$$

3.1.5. Визначення феруму в солі Мора

Визначення ґрунтується на окисненні двовалентного феруму перманганатом калію:



Так як реакція між сіллю Мора й перманганатом супроводжується втратою одного електрону йонами двовалентного феруму Fe^{2+} , що входять в молекулу солі Мора, то фактор еквівалентності дорівнює 1. Оскільки молекулярна маса солі Мора становить 392,1 г, для приготування 250 мл 0,05 моль-екв/л розчину слід взяти наважку:

$$m_{\text{солі Мора}} = 0,05 \times 250 \times 0,3921 = 4,9 \text{ г}$$

При аналізі зразків, що містять ферум в обидвох ступенях окислення, зручно використати для попереднього відновлення феруму (III) до феруму (II) за допомогою редуктора Джонса (рис. 14).



Рис. 14. Редуктор Джонса для попереднього відновлення феруму

Хід аналізу

Відважте на аналітичних терезах з точністю до четвертого знаку певну кількість (1-5 г) солі Мора. Розчиніть її, перенесіть кількісно у мірну колбу на 250 мл, додайте 10 мл сульфатної кислоти (1:4). Після цього дистильованою водою доведіть об'єм до мітки й вміст колби старанно перемішайте. Відберіть піпеткою аліквоту приготовленого розчину солі Мора і перенесіть у конічну колбу, додаваючи туди ж 5-10 мл розчину H_2SO_4 (1:4). Відтитровують розчином перманганату калію до рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 1-2 хвилин. Масову частку феруму в зразку обчислюють за формулою:

$$\%Fe = \frac{C \times V \times M}{10 \times q} \times \frac{V_k}{V_n}$$

де:

C і V – відповідно концентрація й об'єм розчину перманганату, витраченого на титрування;

M – молекулярна маса феруму

q – наважка досліджуваного зразку (солі Мора), г.

3.1.6. Визначення окислювальності води

Окислювальність води характеризується кількістю грамів кисню, яка потрібна для окислення органічних речовин, що містяться в 100 мл води. Для питної води цей показник не повинен перевищувати 1 мг/дц^3 . Окислення ведуть за допомогою розчину перманганату в середовищі сульфатної кислоти.

Відберіть 100 мл досліджуваного зразку води і перелийте в конічну колбу об'ємом 300 мл, потім долийте туди ж 5 мл сульфатної кислоти (1:3) і 10 мл 0,05 моль-екв/л розчину перманганату калію. Суміш нагрівають до кипіння і кип'ятять 10 хв. (В колбу кидають кусочки фарфору або пемзи). Знебарвлення

розчину свідчить про недостатню кількість введеного окислювача; у цьому випадку відбирають ще пробу води й визначення повторюють з більшою кількістю перманганату. Після кип'ятіння протягом 10 хвилин до розчину додають 10 мл 0,05 моль-екв/л розчину оксалатної кислоти й надлишок її відтитровують 0,05 моль-екв/л розчином перманганату калію.

Окислювальність води обчислюють за формулою:

$$X = [(V_1 + V_2) \times C_{KMnO_4} - V_3 \times C_{H_2C_2O_4}] \times 1000 \times 0.008$$

де X - окислювальність води;

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

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

V_3 - об'єм добавленої оксалатної кислоти;

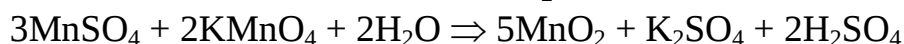
C_{KMnO_4} - концентрація розчину перманганату калію;

0.008 - тисячна частина грам-еквіваленту кисню;

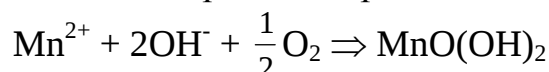
1000 - коефіцієнт перерахунку.

3.1.7. Визначення двовалентного мангану

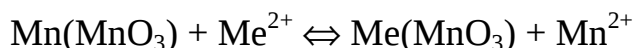
Солі двовалентного мангану окислюються перманганатом калію в слабо кислому, нейтральному або слабо лужному розчині до MnO_2 ; при цьому перманганат калію відновлюється теж до MnO_2 :



Найбільш сприятливим середовищем є розчин, рН якого дорівнює 5 - 6. В цих умовах концентрація йонів гідрогену понижена достатньо для того, щоб змстити рівновагу реакції вправо, і в той же час концентрація гідроксильних йонів ще недостатня для того, щоб проходила реакція:



Проте йони двовалентного мангану, що знаходяться в розчині, адсорбуються свіжо осажденим діоксидом мангану, внаслідок чого при титруванні витрачається менша кількість $KMnO_4$, ніж це потрібно за рівнянням реакції. Для того, щоб видалити з осаду йони двовалентного мангану, необхідно додати до розчину інші (активніші) катіони, які б могли витіснити йони Mn^{2+} :



Як показали дослідження, найкращі результати одержуються при введенні йонів цинку(II).

Так як процес окислення проходить за участі двох електронів, то фактор еквівалентності становить 1/2.

Хід аналізу

Одержану у керівника певну кількість розчину солі двовалентного мангану розведіть дистильованою водою і старанно перемішайте. Після цього відберіть в конічну колбу для титрування аліквоту досліджуваного розчину, додайте перемішаний у воді $Zn(OH)_2$ до появи невеликої кількості білого осаду (або

муті), розведіть гарячою водою до 300 мл, нагрійте до кипіння і титруйте перманганатом. Після прибавлення чергової порції перманганату рідину в колбі добре перемішайте, далі почекайте до тих пір, поки не осяде MnO_2 і спостерігайте забарвлення рідини над осадом. Наприкінці титрування коагуляція колоїдного розчину MnO_2 відбувається швидше і діоксид мангану збирається на дні колби у вигляді щільного осаду. Титрування вважається закінченим, коли розчин над осадом забарвлюється в слабкий, але ясний фіолетово-рожевий колір.

Під час титрування потрібно слідкувати за тим, щоб рідина в колбі була нагріта майже до кипіння. Зручніше при відстоюванні розчину ставити його на водяну баню. Нагрівання на плитці слід вести дуже обережно, тому що осад на дні колби легко перегрівається, внаслідок чого розчин може викинути з колби. Через це рідину протягом нагрівання на плитці весь час необхідно перемішувати. При титруванні першої порції досліджуваного розчину одержують тільки орієнтовочний результат.

При титруванні другої порції цього ж розчину, потрібно знайдений об'єм перманганату прилити зразу ж і дотитрувати, доливаючи останні порції KMnO_4 по краплях. Для переконання в одержанні правильного результату титрування проводять не менше трьох разів і беруть середнє із близьких за значеннями паралельних проб.

При обчисленні результатів потрібно мати на увазі, що концентрація розчину KMnO_4 була визначена по оксалатній кислоті, отже, фактор еквівалентності KMnO_4 дорівнював $1/5$. В даній реакції перманганат відновлюється тільки до MnO_2 і, значить, фактор еквівалентності дорівнює $1/3$. В зв'язку з цим концентрація розчину перманганату калію, у випадку визначення двовалентного мангану, становить $3/5$ його концентрації, встановленої при титруванні оксалатною кислотою:

$$C_{\text{KMnO}_4} = \frac{3}{5} C_o$$

Тому при обчисленні результатів необхідно користуватись формулою з врахуванням поправочного коефіцієнту ($3/5$):

$$m_{\text{Mn}} = 0.6 \cdot C_o \cdot V \cdot f \cdot M \cdot \frac{V_K}{V_n}$$

m_{Mn} - маса мангану в досліджуваному розчині (г);

C_o - концентрація розчину перманганату калію;

V - об'єм розчину перманганату калію, витраченого на титрування;

V_K - загальний об'єм аналізуючого розчину;

V_n - об'єм аналізуючого розчину, взятого для титрування, в мл;

3.1.8. Визначення кальцію

Метод заміщення

Наважку солі кальцію розраховують за формулою(4):

$$m_{\text{Mn}} = 0.6 \cdot C_o \cdot V \cdot f M_{\text{екв}} \cdot \frac{V_n}{V_K}$$

m_{Mn} - кількість марганцю в досліджуваному розчині (г);

C_0 - нормальність розчину перманганату калію;

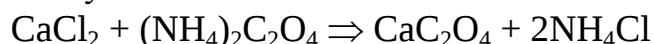
V - об'єм розчину перманганату калію, який пішов на титрування;

V_K - загальний об'єм аналізуючого розчину;

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

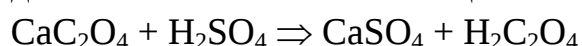
Метод заміщення

Для визначення іонів кальцію потрібно їх осадити з гарячого досліджуваного розчину оксалатною кислотою або оксалатом амонію:



Пробу (0,5-1,5 г) зважують на аналітичних вагах, розчиняють, переносять в мірну колбу на 250 мл і доводять об'єм водою до мітки. Відбирають в стакан для осадження 25 мл кислого досліджуваного розчину, додають надлишок оксалатної кислоти й суміш нагрівають до кипіння. Тоді додають до суміші 2-3 краплини метилоранжу й осаджують оксалат кальцію, поволі приливаючи водний розчин аміаку до зміни кольору індикатора від червоного до жовтого.

Після того, як осад збереться на дні стакану (приблизно через 1 годину), фільтрують прозорий розчин через щільний фільтр і промивають осад в стакані 2-3 рази (метод декантації) холодною водою. Далі переносять осад на фільтр, промивають його водою (поки не зникає реакція на хлорид-іони дією р-ном AgNO_3). Після цього нахиляють лійку над стаканом і зливають основну частину з фільтра в стакан, в якому проводилося осадження. Тоді ставлять лійку над стаканом і обробляють залишки осаду декілька разів гарячою розведеною (1:5) сульфатною кислотою, збираючи фільтрат в той же стакан з осадом. Вміст стакану старанно перемішують і нагрівають до розчинення осаду, при цьому виділяється еквівалентна кальцію кількість оксалатної кислоти:



Фільтр промивають гарячою дистильованою водою і промивні води приєднують до фільтрату від обробки осаду сульфатною кислотою. Фільтрат кількісно переносять у мірну колбу, доводять об'єм розчину до мітки і старанно перемішують. Далі відбирають в конічну колбу для титрування аліквоту цього розчину, додають до нього 15-20 мл розчину сірчаної кислоти (1:4), нагрівають суміш до $70-80^\circ\text{C}$ і відтитровують розчином перманганату. Остання капля розчину повинна забарвити всю рідину в рожевий колір, який не зникає протягом 1-2 хвилин. Титрування з близькими результатами проводять не менше 2-3 раз і визначають середній об'єм перманганату, що пішов на титрування аліквоти досліджуваного розчину. Обчислюють масову частку кальцію в % за формулою:

$$\% \text{Ca} = \frac{C \cdot V \cdot f \cdot M}{10 \cdot Q} \cdot \frac{V_K}{V_{\text{п}}}$$

де: C і V - відповідно концентрація й об'єм розчину перманганату, витраченого на титрування;

M - молекулярна маса кальцію; $f=1/2$.

Q - наважка солі кальцію в об'ємі, який взятий для аналізу;

V_K - загальний об'єм аналізуючого розчину;

V_{Π} - об'єм аналізуючого розчину, взятого для титрування, в мл.

Метод зворотного титрування

Кальцій можна визначити перманганатометрично, якщо для осадження скористатись відміряним об'ємом титрованого розчину оксалатної кислоти або оксалату амонію: надлишок оксалат-іонів, що не прореагували із Ca^{2+} відтитровують перманганатом. Знаючи кількість оксалатної кислоти, прибавленої для осадження Ca^{2+} , і знаючи її надлишок, по різниці обчислюють кількість щавелевої кислоти, яка вступила в реакцію з Ca^{2+} . Кальцій осаджують оксалатною кислотою, звичайно, з гарячого розчину, після цього охолоджують розчин і (разом з осадом) переливають у мірну колбу. Посуд, в якому проводиться осадження, споліскують дистильованою водою, яку теж зливають у мірну колбу, і доводять об'єм до риски. Після того, як осад повністю осяде (приблизно через 1 годину) для кожного титрування відбирають з колби аліквотну частину прозорого розчину. Перед титруванням (як і раніше) прилити сульфатну кислоту, нагріти суміш до $70-80^\circ\text{C}$ і відтитрувати розчином KMnO_4 до рожевого кольору, який не зникає протягом 1-2 хвилин. Титрування з близькими результатами проводять не менше 2-3 разів і визначають середній об'єм перманганату, що пішов на титрування надлишкової кількості оксалатної кислоти.

Масову частку кальцію в зразку (в %) визначають за формулою:

$$\% \text{Ca} = \frac{(C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2) \cdot f \cdot M}{10 \cdot q} \cdot \frac{V_K}{V_{\Pi}}$$

де: C_1 і V_1 - відповідно концентрація й об'єм розчину оксалатної кислоти;

C_2 і V_2 - відповідно концентрація й об'єм розчину перманганату, витраченого на титрування;

M - молекулярна маса кальцію;

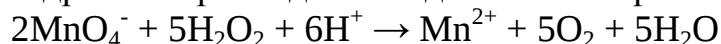
q - наважка солі кальцію, взята для аналізу;

V_K - загальний об'єм аналізуючого розчину;

V_{Π} - об'єм аналізуючого розчину, взятого для титрування.

3.1.9. Визначення вмісту гідроген пероксиду в розчині.

Гідроген пероксид взаємодіє з калій перманганатом за наступним рівнянням:



$$f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{1}{2}$$

$$M_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{O}_2) = f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{O}_2) M(\text{H}_2\text{O}_2) = 17,01 \text{ г/моль}$$

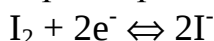
Одержану у керівника кількість розчину гідроген пероксиду переносять піпеткою в мірну колбу місткістю 100 см^3 , доводять об'єм дистильованою водою до риски і перемішують. У конічну колбу на титрування вносять $10,0 \text{ см}^3$ одержаного розчину, додають 10 см^3 2М розчину сульфатної кислоти і титрують до появи блідо-рожевого забарлення. Титрування з близькими результатами проводять не менше 2-3 разів і визначають середній об'єм

перманганату, що пішов на титрування. На основі отриманих результатів обчислюють масу гідроген пероксиду за формулою:

$$m_{H_2O_2} = C_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} \cdot f \cdot M_{H_2O_2} \cdot \frac{V_K}{V_n}$$

3.2. ЙОДОМЕТРІЯ

Йодометрією називають метод титриметрії, в основі якого лежить процес:



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

Даним методом можна визначати ті речовини, які здатні кількісно виділяти йод під час реакції, чи зв'язуватися або окислюватись йодом у стехіометричних кількостях.

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

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

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

Визначення проводять як прямим так і зворотним йодометричним титрування. Методом прямого йодометричного титрування визначають речовини, які мають сильні відновні властивості (тіосульфат натрія, аскорбінова кислоти, лікарські сполуки As(III) та ін..).визначення проводять у кислому, нейтральному або слабо лужному середовищах. Методом зворотної йодометрії визначають сполуки, які повільно окиснюються йодом (ізоніазид), ті які здатні утворювати з йодом комплексні сполуки (кофеїн), дають реакцію ароматичного заміщення (антипірін) чи потребують для стехіометричного необоротного окиснення лужного середовища (формальдегід, глюкоза, фурацилін).

Йодометричний метод також застосовується для визначення водовмісних органічних речовин після переведення йоду в іоногенний стан до йодату (тиреойодин).

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

3.2.1. Визначення кінця реакції

Відомо, що розчин йоду має інтенсивне забарвлення (від жовтого до червоно-бурого в залежності від його концентрації). Кінцеву точку титрування

можна було б визначити за появою або зникненням такого забарвлення, тобто обійтись без використання індикатора (кількісне визначення анальгін). Іноді рекомендується додавати декілька мілілітрів органічного розчинника, що не змішується з водою, наприклад хлороформ. При збовтуванні, в такому випадку, надлишковий йод буде переходити у хлороформ, забарвлюючи при цьому органічний шар у фіолетове забарвлення. Проте краще йодометричне титрування проводити в присутності специфічного індикатора – розчину крохмалю.

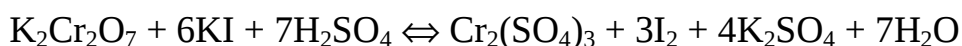
Чутливість крохмалю до водного розчину йоду порівняно невелика, але в присутності йодистого калію (утворюється I_3^-) різко підвищується. Крохмаль при цьому утворює адсорбційну сполуку інтенсивно синього кольору. В точці еквівалентності синє забарвлення зникає. Особливістю титрування є необхідність додавання крохмалю в кінці титрування (в кількості 1-3 мл).

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

3.2.2. Приготування робочого розчину біхромату калію

Найчастіше в якості первинного стандарту методу використовують біхромат калію, $K_2Cr_2O_7$. Його легко одержати в хімічно чистому виді перекристалізацією з водного розчину, він не містить кристалізаційної води, розчини його стійкі тривалий час.

Реакція, що проходить між біхроматом калію й йодидом калію, може бути виражена рівнянням:



В цій реакції фактор еквівалентності біхромату калію дорівнює 1/6, а його молекулярна маса еквіваленту:

$$M_{\text{екв}} = \frac{M_{K_2Cr_2O_7}}{6} = \frac{294.21}{6} = 49.04$$

Для приготування 250 мл 0,05 моль-екв/л розчину біхромату слід взяти наважку:

$$q = 250 \times 0,05 \times 0,04904 = 0,6125 \text{ г.}$$

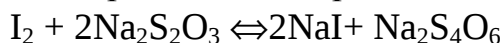
Потрібну наважку зважують на аналітичних вагах, розчиняють в дистильованій воді, кількісно переносять розчин в мірну колбу на 250 мл, доводять об'єм до мітки і старанно перемішують. Концентрацію одержаного розчину біхромату калію розраховують з формули:

$$C = \frac{m \times 1000}{V \times f \times M_{K_2Cr_2O_7}}$$

де m - практично взята наважка $K_2Cr_2O_7$;
 V - об'єм розчину;
 M - молекулярна маса $K_2Cr_2O_7$.

3.2.3. Приготування робочого розчину тіосульфату натрію

Реакція між тіосульфатом натрію й йодом проходить за рівнянням:



Як видно з рівняння реакції, дві молекули тіосульфату натрію реагують з двома атомами йоду. Таким чином, молекулярна маса еквіваленту тіосульфату натрію при реакції з йодом дорівнює молекулярній масі $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, тобто:

$$M_{\text{екв}} = M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 248.19$$

Розчин тіосульфату натрію не первинним стандартом, тому що здатен легко при зберіганні втрачати частину кристалізаційної води, а його водні розчини є нестійкі й здатні змінювати свою концентрацію під впливом певних чинників: здатен вступати в реакцію з CO_2 повітря, легко піддається окисненню киснем повітря, здатен розкладатись тіобактеріями, причому, при освітленні даний процес розкладу прискорюється. Тому, зазвичай готують розчин $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ приблизної концентрації, а потім встановлюють її точну концентрацію за іншою вихідною речовиною. Найкраще це робити через 8-10 днів після приготування розчину, коли концентрація його стабілізується.

Для приготування 500 мл 0,05 моль-екв/л розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ слід взяти наважку:

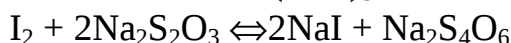
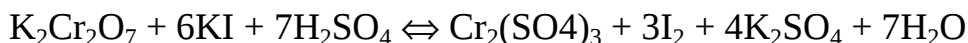
$$q = 500 \times 0,05 \times 0,2481 = 6,1 \text{ г}$$

На технічних вагах зважують потрібну кількість тіосульфату натрію і цю наважку солі розчиняють в мірному циліндрі у відповідній кількості дистильованої води. Розчин повинен зберігатись в темному місці в добре закритій посудині.

Якщо розчин потрібен для більш довшого використання, то до нього 0,1 г безводного карбонату натрію (для зв'язування CO_2 повітря), та 10 мг HgI_2 (для запобігання розкладу розчину тіосульфата натрію тіобактеріями).

3.2.4. Встановлення концентрації розчину тіосульфату натрію за біхроматом калію

Біхромат калію є хорошою вихідною речовиною для встановлення титру $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Але безпосереднє титрування біхромату калію тіосульфатом або навпаки, не дає вірних результатів. Тому визначення проводять способом заміщення:



Як видно з приведених рівнянь реакції біхромат калію, як сильний окисник, виділяє з надлишкової кількості йодиду калію вільний йод в кількості, еквівалентній кількості біхромату калію. Йод, який виділився, титрують розчином тіосульфату.

Практично поступають наступним чином:

Відбирають в конічну колбу аліквоту розчину біхромату калію, добавляють 3-4-кратний надлишок йодиду калію (10 мл 10%-ого розчину KI) і 10 мл розведеної (1:4) сульфатної кислоти. Оскільки взаємодії калій йодиду та біхромату калія проходить повільно, то розчину дають постояти біля 5 хвилин і титрують тіосульфатом натрію до солом'яно-жовтого кольору. Тоді добавляють

2-3 мл свіжо приготованого розчину крохмалю і продовжують титрування до зникнення темно-синього забарвлення розчину й появи світло-зеленого, властивого йонам тривалентного хрому.

З даних титрування вираховують концентрацію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ за формулою:

$$C_1 = \frac{C_2 \times V_2}{V_1}$$

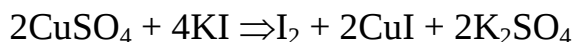
де: C_1, C_2 - концентрації розчинів $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;

V_2 - об'єм розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ взятого для титрування;

V_1 - об'єм розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування

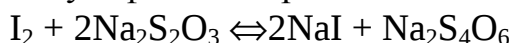
3.2.5. ЙОДОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КУПРУМУ

Йодометричний метод визначення купруму є одним з найбільш точних методів. Реакція між солями двовалентного купруму і йодидом проходить за рівнянням:



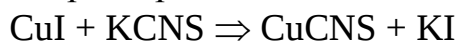
Кількість йоду, що виділився в реакції, еквівалентний кількості двовалентного купруму.

Вільний йод титрують тіосульфатом натрію:



Так як KI є досить дорогим реагентом, його доцільно замінити на суміш KI+KCNS (15 г KI+150 г KCNS в 1л розчину), суміш Брунса.

Тіоціанат одновалентного купруму приблизно в 15 раз менш розчинний, ніж йодид, тому осад CuI здатен перетворюватися в CuCNS.



Як видно з рівняння реакції йодид, витрачений на утворення CuI, знову повертається у розчин, що дозволяє використовувати значно меншу його кількість. Крім того, внаслідок меншої розчинності осаду CuCNS реакція є менш оборотною, що дає можливість одержати точніші результати.

Хід аналізу

Наважку досліджуваного зразку (1,0-1,5 г) розчиняють в дистильованій воді і доводять об'єм розчину до 100 мл, старанно перемішуючи. В колбу для титрування відбирають аліквоту досліджуваного розчину, додають 2-4 мл 2 М розчину H_2SO_4 , 10 мл суміші Брунса і титрують розчином тіосульфату натрію. Крохмаль додають перед кінцем титрування.

Виходячи з об'єму розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування, вираховують масову частку купруму в зразку:

$$\% \text{Cu} = \frac{C \times V \times f \times M}{10q} \times \frac{V_k}{V_n}$$

де: C і V - відповідно концентрація й об'єм розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування;

q - наважка досліджуваного зразку;

V_k - загальний об'єм аналізуючого розчину;

V_p - об'єм аналізуючого розчину, взятого для титрування, в мл.

3.2.6. ВИЗНАЧЕННЯ “АКТИВНОГО” ХЛОРУ У ВОДІ ЧИ ХЛОРНОМУ ВАПНІ

До відібраного зразку води (0,2-1,0 л води) додають 5 мл ацетатної кислоти і близько 1 грама твердого йодиду калію. Дають розчину постояти біля 5 хвилин, добавляють 1-3 мл свіжо приготованого розчину крохмалю і титрують тіосульфатом натрію до зникнення темно-синього забарвлення розчину. Аналогічно титрують “холосту пробу” (зразок дистильованої води). Вміст “активного” хлору вираховують за формулою:

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

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

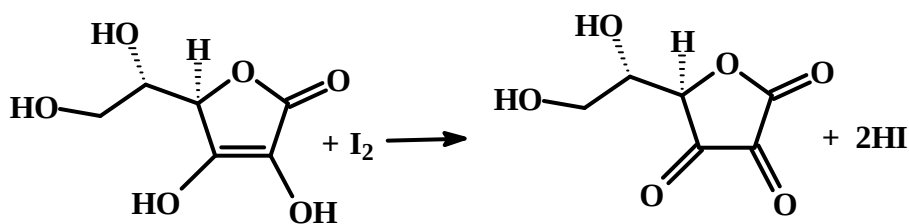
C_m - концентрація тіосульфату натрію;

V - об'єм зразку води, мл

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

3.2.7. ВИЗНАЧЕННЯ АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ

Аскорбінова кислота, або вітамін С при тривалому зберіганні втрачає свою активність внаслідок окиснення киснем повітря. Визначення аскорбінової кислоти ґрунтується на тому, що вона швидко і кількісно окиснюється йодом до дегідроаскорбінової кислоти $C_6H_6O_6$ за рівнянням:



$$f_{\text{екв}} (C_6H_8O_6) = \frac{1}{2}$$

$$M_{\text{екв}} (C_6H_8O_6) = f_{\text{екв}} (C_6H_8O_6) M (C_6H_8O_6) = 88,06 \text{ г/моль}$$

Для визначення вмісту аскорбінової кислоти, одержану у керівника кількість препарату (близько 0,176 г) переносять в мірну колбу місткістю 100 мл, розчиняють у дистильованій воді, доводять об'єм дистильованою водою до риски і перемішують. У конічну колбу для титрування вносять 10,0 мл одержаного розчину, додають 10 мл 4 М розчину сульфатної кислоти і титрують робочим розчином йоду в присутності крохмалю до появи синього забарвлення розчину. Титрування з близькими результатами проводять не менше 2-3 разів і визначають середній об'єм розчину йоду, що пішов на

титрування. На основі отриманих результатів обчислюють масову частку аскорбінової кислоти в препараті за формулою:

$$\% = \frac{C \times V \times f \times M}{10q} \times \frac{V_k}{V_n}$$

де: C і V - відповідно концентрація й об'єм розчину йоду, витраченого на титрування;

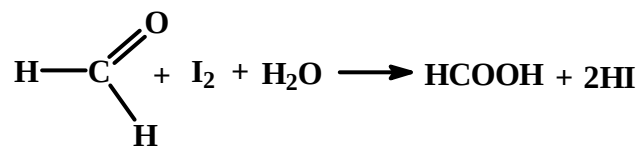
q - наважка досліджуваного зразку;

V_к - загальний об'єм аналізуючого розчину;

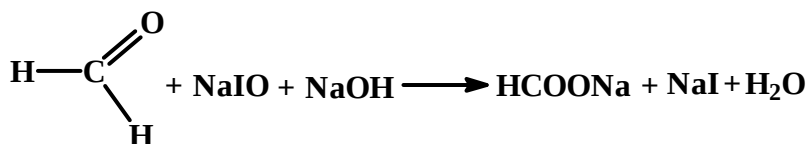
V_п - об'єм аналізуючого розчину, взятого для титрування, в мл.

3.2.8. ВИЗНАЧЕННЯ ФОРМАЛЬДЕГІДУ

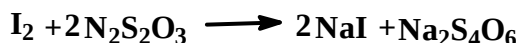
Аналогічно визначають глюкозу та інші речовини, що містять альдегідну групу. В основі визначення лежить реакція окиснення альдегідної групи надлишком йоду:



Так як реакція є оборотною, то титрування проводять в лужному середовищі (для зв'язування йодоводневої кислоти):



Після завершення процесу окиснення додають кислоту. Йод, який виділяється, відтитровують розчином натрію тіосульфату:



Хід аналізу

Наважку досліджуваного зразку (1,0-1,5 г) розчиняють в дистильованій воді і доводять об'єм розчину до 100 мл, старанно перемішуючи. В колбу з притертою пробкою 5 мл досліджуваного розчину, додають 20 мл 0,1 М розчину йоду та 10 мл 1 моль/л розчину NaOH збовтують і залишають в темному місці на 10 хв. Додають 11 мл 1 м розчину сульфатної кислоти, і виділений йод відтитровують 0,1 моль/л розчином тіосульфату натрія до знебарвлення крохмалю.

Вміст формальдегіду розраховують за формулою:

$$\%HCOH = \frac{(C_1 \times V_1 - C_2 \times V_2) \times f \times M}{10q} \times \frac{V_K}{V_n}$$

де: C_1 і V_1 - відповідно концентрація й об'єм розчину йоду;
 C_2 і V_2 - відповідно концентрація й об'єм розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування;
 q - наважка досліджуваного зразку формальдегіду;
 V_K - загальний об'єм аналізуючого розчину;
 V_n - об'єм аналізуючого розчину, взятого для титрування, в мл.

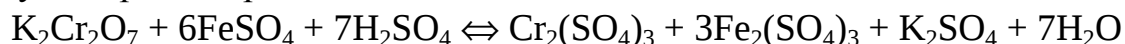
3.3. Хроматометрія

Хроматометрією називають метод титриметрії, в якому робочим розчином служить біхромат або хромат калію. Кінець титрування встановлюють за допомогою окисно-відновних індикаторів (дифеніламін, фенілантранілова кислота).

Розчин біхромату, виготовлений раніше, використовується тут як робочий розчин.

3.3.1. Визначення двовалентного феруму

Реакція, яка проходить при титруванні двовалентного феруму біхроматом, може бути виражена рівнянням:



Кінець реакції визначають, використовуючи дифеніламін як внутрішній індикатор.

Хід аналізу

Наважку досліджуваного зразку (1-5 г солі Мора) розчиняють у дистильованій воді з додаванням невеликої кількості сульфатної кислоти (для запобігання гідролізу), а тоді доводять об'єм до 100 мл в мірній колбі.

В колбу для титрування відбирають аліквоту досліджуваного розчину, додають краплю розчину дифеніламіну, 2-5 мл фосфатної кислоти і 10 мл сульфатної кислоти (1:4). Титрують біхроматом калію до появи фіолетово-синього забарвлення.

Розраховують % вміст двовалентного феруму в досліджуваному зразку за формулою:

$$\%Fe = \frac{C \cdot V \cdot f \cdot M}{10q} \cdot \frac{V_K}{V_n}$$

де: C і V - відповідно концентрація й об'єм розчину біхромату калію, витраченого на титрування;

M - молекулярна маса феруму;

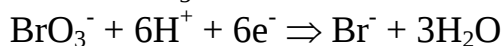
q - наважка зразку (солі Мора), г;

V_K - загальний об'єм досліджуваного розчину, мл;

V_n - об'єм аліквоти, мл.

3.4. БРОМАТОМЕТРІЯ

Броматометрія є одним з методів редоксиметрії, в якому використовуються реакції окислення бромат-іоном BrO_3^- :

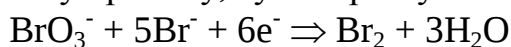


Звідси фактор еквівалентності KBrO_3 рівний $1/6$, а його молекулярна маса еквіваленту:

$$M_{\text{екв}} = \frac{M_r}{6} = \frac{167.04}{6} = 27.84$$

Бромат калію є сильним окисником: значення стандартного потенціалу пари $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$ ($E^0 = +1,45\text{В}$), проте швидкість реакцій окислення ним не досить велика. Для прискорення реакцій титрування ведуть при нагріванні в сильноокислому розчині.

При титруванні BrO_3^- -іони відновлюються до Br^- -іонів, які в момент появи в розчині невеликого надлишку бромату, тут же реагують з ним:



Вільний бром забарвлює розчин в блідо-жовтий колір, проте точку еквівалентності без індикатора зафіксувати важко. В броматометрії частіше всього застосовують кислотно-основні індикатори: метиловий оранжевий, метиловий червоний. Окислення даних індикаторів, яке супроводиться знебарвленням їх, є процесом необоротним, тому під кінець титрування необхідно додати ще декілька крапель індикатора. При повторних титруваннях індикатор вводять в розчин лише після того, коли додано майже весь необхідний об'єм розчину KBrO_3 .

3.4.1. Приготування робочого розчину бромату калію

Робочий розчин KBrO_3 готують розчиненням точної наважки його у воді і розводять в мірній колбі до риски. Для приготування 250 мл 0,1 моль-екв/л розчину KBrO_3 розраховують наважку з формули:

$$m = C \cdot V \cdot f \cdot M / 1000$$

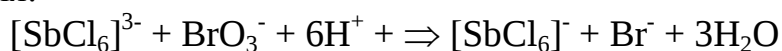
$$m = 0.1 \cdot 250 \cdot 0.0278 = 0.6950 \text{ г}$$

Відважують на аналітичних вагах 0,6-0,8 г KBrO_3 (з точністю до четвертого знаку), розчиняють в дистильованій воді, кількісно переносять розчин в мірну колбу на 250 мл, доводять об'єм до мітки і старанно перемішують. Концентрацію одержаного розчину бромату калію розраховують з формули:

$$C = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot f \cdot M}$$

3.4.2. Визначення стибію

При титруванні розчину стибію(III) броматом калію в присутності HCl проходить реакція:



Аліквотну частину (15,0-25,0 мл) досліджуваного розчину розбавляють в конічній колбі водою до 100 мл, додають 15 мл концентрованої HCl і нагрівають до $\approx 70^\circ\text{C}$. Додають 2-3 краплі метилового оранжевого (або метилового червоного) і відтитровують робочим розчином KBrO_3 . Під кінець

титрування, коли розчин стає бліднішим, додають ще декілька крапель індикатору і продовжують титрування до різкої зміни забарвлення.

При повторному титруванні доливають із бюретки спочатку на 0,5-1 мл розчину KBrO_3 менше, ніж було витрачено при першому титруванні, знову підігрівають розчин до $\approx 70^\circ\text{C}$ і тільки після цього додають індикатор. Повільно відтитровують розчин до знебарвлення індикатора.

Титрування повторюють ще 2-3 рази; з одержаних результатів для обрахунків беруть середнє.

Масову частку стибію в зразку розраховують з формули:

$$\%Sb = \frac{C \cdot V \cdot f \cdot M}{10q} \cdot \frac{V_K}{V_{\Pi}}$$

де: C і V - відповідно концентрація й об'єм робочого розчину KBrO_3 , витраченого на титрування;

q - наважка зразку, г;

V_K - загальний об'єм досліджуваного розчину, мл;

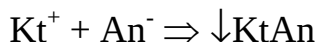
V_{Π} - об'єм аналізуючого розчину, взятого для титрування, мл.

РОЗДІЛ 4

4. МЕТОДИ ОСАДЖУВАЛЬНОГО ТИТРУВАННЯ

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

Основну реакцію методу осадження в загальному виді можна виразити рівнянням:



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

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

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

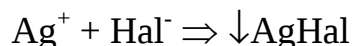
в) випадючий осад заважає спостереженню зміни забарвлення індикатора.

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

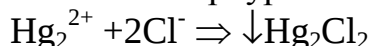
Основною вимогою, що ставиться до реакції, яка застосовується в методах осадження, є мінімальна розчинність утвореного осаду.

4.1. Класифікація методів осаджувального титрування

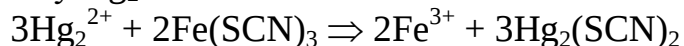
1. Аргентометрія - метод титриметрії, оснований на застосуванні стандартного розчину $AgNO_3$. Використовується, зазвичай, для визначення галогенід-іонів:



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



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



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

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

4.2. Аргентометрія

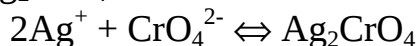
Метод Гей-Люссака дозволяє встановити точку кінця титрування реакції, яка проходить між Ag^+ та NaI без індикатора.

Для цього до аналіту, що містить Cl^- -іони, доливають із бюретки малими порціями стандартний розчин AgNO_3 . При цьому утворюються колоїдні частки й розчин стає мутним. Кожну наступну порцію розчину AgNO_3 вводять лише після того, як розчин над осадом злегка просвітліє. Доливання з бюретки стандартного розчину закінчують в той момент, коли наступна крапля долитого розчину AgNO_3 не викличе утворення нових кількостей осаду AgCl . В точці еквівалентності розчин над осадом стає прозорим внаслідок коагуляції AgCl .

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

Метод Мора оснований на реакції, яка проходить між Ag^+ і Cl^- йонами в присутності розчину хромату калію (як індикатору).

Визначення проводять наступним чином. До аналіту доливають краплями з бюретки стандартний розчин AgNO_3 . При цьому утворюється осад AgCl . Утворення AgCl продовжується до тих пір, поки до досліджуемого розчину не буде добавлена достатня кількість розчину AgNO_3 (еквівалентна вмісту Cl^- іонів в аналізованому розчині). Лишня крапля титрованого розчину AgNO_3 , добавлена після досягнення точки еквівалентності, викличе випадання червоного осаду Ag_2CrO_4 :

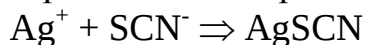


Визначення I^- , CNS^- методом Мора не дає задовільних результатів внаслідок адсорбції їх осадом, що утворився.

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

Метод Фольгарда оснований на реакції, яка протікає між Ag^+ і SCN^- йонами в присутності індикатору - йонів Fe^{3+} .

Визначення ведеться наступним чином. До аналіту, що містить Ag^+ -іони, доливають краплями з бюретки стандартний розчин NH_4SCN . При цьому утворюється важкорозчинний осад AgSCN :

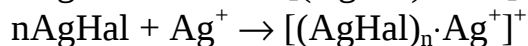
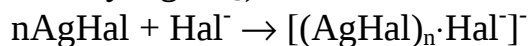


Утворення AgSCN продовжується до тих пір, поки до досліджуваного розчину не буде добавлено еквівалентну кількість розчину NH_4SCN . Лишня крапля розчину NH_4SCN , добавлена після досягнення точки еквівалентності, викличе появу криваво-червоного забарвлення внаслідок взаємодії SCN^- іонів з йонами індикатору: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

Визначення можна проводити в кислому середовищі.

Метод Фаянса базується на великій адсорбційній здатності аморфних осадів. При цьому, вони адсорбують на своїй поверхні переважно ті йони, з яких самі утворені. Це веде до того, що заряд частинок осаду змінюється в процесі титрування. При титруванні, наприклад, йонів I^- (або Cl^-) розчином AgNO_3

частинки осаду AgI до точки еквівалентності мають від'ємний заряд, в точці еквівалентності - нульовий, а після точки еквівалентності (в присутності надлишку AgNO_3) – позитивний:



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

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

4.2.1. Робочі розчини аргентометрії

В якості стандартних розчинів в даному методі використовують:

NaCl , AgNO_3 , NH_4CNS

4.2.2. Приготування стандартного розчину NaCl .

Наважку, необхідну для приготування 250 мл 0,05 моль-екв/л розчину NaCl , розраховують за формулою:

$$m = C \cdot V \cdot f \cdot 0,001M$$

де m - наважка NaCl ;
 C – концентрація розчину NaCl ;
 V - об'єм розчину NaCl ;
 M - молекулярна маса NaCl .

$$m = 0,05 \cdot 250 \cdot 0,05845 = 0,73 \text{ г.}$$

Зважену на аналітичних терезах наважку хлориду натрію розчиняють в дистильованій воді, кількісно переносять в мірну колбу на 250 мл, доводять розчин водою до мітки, а тоді старанно перемішують. Концентрацію розчину вираховують за формулою:

$$C = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot f \cdot M}$$

4.2.3. Приготування розчину AgNO_3 .

Розчин AgNO_3 (0,05 моль-екв/л) готують розчиненням розрахованої кількості хімічно чистого кристалічного AgNO_3 . Розчин зберігають в темних склянках або посуді, оббитій чорним папером. Точну концентрацію розчину AgNO_3 встановлюють за розчином NaCl .

4.3.3. Приготування стандартного розчину NH_4CNS (KCNS) та їх стандартизація.

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

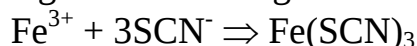
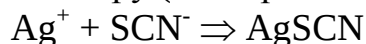
$$m_{\text{NH}_4\text{CNS}} = C \cdot V \cdot f \cdot M = 0,05 \cdot 250 \cdot 0,0761 = 0,9513 \text{ г}$$

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

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

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

Бюретку заповнюють розчином тіоціанату. В конічну колбу для титрування відбирають точний об'єм (аліквота - 10-25 мл) стандартного розчину AgNO₃. Титрування тіоціанатом ведуть при енергійному помішуванні в присутності індикатору (солі тривалентного феруму). При цьому протікають такі реакції:



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

Розрахунок концентрації проводять за формулою:

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

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

де: C_1 – концентрація розчину тіоціанату;

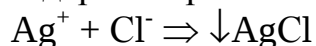
C_2 - концентрація розчину AgNO₃;

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

V_2 - об'єм розчину AgNO₃, мл.

4.3.5. Визначення Cl⁻ в технічній повареній солі за методом Мора

Визначення йонів хлору базується на прямому титруванні розчину аналіту стандартним розчином AgNO₃ в присутності індикатору K₂CrO₄:



Розраховану наважку технічної повареної солі ($m = C \cdot V \cdot f \cdot 0,001M$) або її розчин переносять в мірну колбу, доводять об'єм водою до мітки і старанно перемішують. Відбирають піпеткою аліквоту (10-25 мл) одержаного розчину і титрують розчином AgNO₃ в присутності індикатору K₂CrO₄ до утворення червоного осаду.

Масову частку NaCl або Cl⁻ в пробі розраховують за формулою:

$$\% \text{Cl}^- = \frac{C \cdot V \cdot f \cdot M}{10q} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}}$$

де: C і V - відповідно концентрація й об'єм робочого розчину AgNO₃, витраченого на титрування;

M - молекулярна маса хлору;

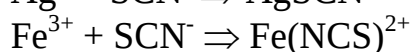
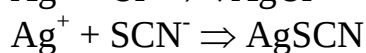
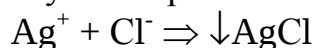
q - наважка проби, г;

V_к - загальний об'єм досліджуваного розчину, мл;

V_п - об'єм аналізуючого розчину, взятого для титрування, мл.

4.3.6. Визначення йонів хлору за методом Фольгарда

Визначення хлорид-іонів за методом Фольгарда проводять методом зворотного титрування. Хлорид-іони спочатку осаджують відповідним об'ємом стандартного розчину AgNO₃, взятого в надлишку, а тоді відтитровують залишок AgNO₃ стандартним розчином NH₄CNS в присутності залізо-амонійних квасців. За різницею результатів титрувань визначають об'єм розчину AgNO₃, який пішов на осадження хлорид-іонів. Таким чином, в системі поступово протікають три реакції:



Масову частку NaCl або Cl⁻ в пробі вираховують за формулою:

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

C₁, V₁ - концентрація та об'єм розчину AgNO₃;

C₂, V₂ - концентрація та об'єм розчину NH₄CNS;

V_к - загальний об'єм аналізуемого розчину, мл;

V_п - об'єм аналізуемого розчину, взятого для титрування, мл

M - молекулярна маса хлору;

q - наважка проби, взятої для аналізу, г.

4.3.7. Визначення хлоридів за методом Фаянса

Метод Фаянса базується на прямому титрування галогенідів стандартним розчином AgNO₃ в присутності адсорбційних індикаторів.

Наважку зразку кількісно переносять в мірну колбу, розчиняють в невеликому об'ємі води, доводять об'єм розчину водою до мітки і старанно перемішують. Для визначення вмісту хлориду відбирають аліквотну частину досліджуемого розчину (10-25 мл), переносять в конічну колбу, додають 5 крапель розчину флуоресцеїну і титрують стандартним розчином AgNO₃ при неперервному енергійному перемішуванні.

Титрування закінчують, коли білий осад забарвиться в червоний колір.

Масову частку NaCl або Cl⁻ в пробі вираховують за формулою:

$$\% \text{Cl}^- = \frac{C \cdot V \cdot f \cdot M}{10q} \cdot \frac{V_k}{V_p}$$

де: C і V - відповідно концентрація й об'єм робочого розчину AgNO₃, витраченого на титрування;

M - молекулярна маса хлору;

q - наважка проби, г;

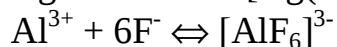
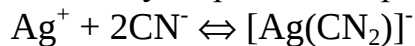
V_K - загальний об'єм досліджуваного розчину, мл;

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

РОЗДІЛ 5

5. МЕТОДИ КОМПЛЕКСИМЕТРІЇ

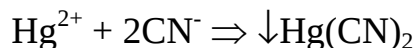
Методи комплексиметрії ґрунтовані на використанні реакцій комплексоутворення, наприклад:



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

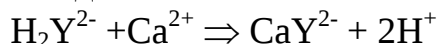
Серед важливіших методів комплексоутворюючого титрування слід відмітити наступні.

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



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

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



де: HY^{2-} - аніон комплексону.

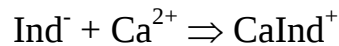
Комплексо́ни є похідними амінополікарбонowych кислот. Найбільшого значення набула етилендіамінтетраацетатна кислота ЕДТА - комплексон II (H_4Y). На практиці зазвичай застосовують динатрієву сіль етилендіамінтетраацетатної кислоти, яку називають ще комплексоном III або трилоном Б (скорочено $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$).

Точку кінця титрування встановлюють за допомогою індикаторів – органічних барвників, що утворюють з катіонами металів забарвлені комплексні сполуки (металохромні індикатори).

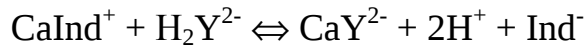
При титруванні комплексоном III такої забарвленої комплексної сполуки вона поступово розкладається внаслідок утворення нової більш стійкої внутрікомплексної сполуки катіону з комплексоном. В точці еквівалентності початковий колір комплексної сполуки, утвореної металохромним індикатором з певним катіоном, зникає й з'явиться забарвлення, властиве вільній формі індикатору.

Наприклад, в кислому або нейтральному середовищі індикатор мурексид (амонійна сіль одноосновної пурпурової кислоти) забарвлює розчин в червоний колір, а в лужному середовищі (при $\text{pH} > 9$) аніон пурпурової кислоти надає

розчину характерного “лілового” забарвлення. З йонами Ca^{2+} аніон пурпурової кислоти в лужному середовищі утворює комплекс, забарвлений в червоний колір:



Цей комплекс менш стійкий, ніж комплексна сполука Ca^{2+} з трилоном, і при титруванні останнім в точці еквівалентності проходить різка зміна кольору з червоного в синій:



Метод комплексонометричного титрування придатний для визначення багатьох елементів і поділяється на:

- а) метод прямого титрування;
- б) метод зворотного титрування;
- в) метод титрування замісника;
- г) метод алкаліметричного титрування.

5.1. Приготування робочого розчину трилону Б

Трилон Б кристалізується з двома молекулами води. Його загальна формула:



Молекулярна маса еквіваленту трилону Б рівна:

$$M = \frac{Mr_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}}}{2} = \frac{372.24}{2} = 186.12 \text{ г.}$$

Для приготування 1 л 0,1 моль-екв/л розчину трилону Б розчиняють 18,612 г його в гарячій дистильованій воді. Якщо потрібно – фільтрують, а тоді об’єм розчину доводять до 1 л. Розчин трилону Б стандартної концентрації зручно готувати з фіксаналу. Тоді його точну концентрацію не потрібно встановлювати.

5.2. Встановлення концентрації розчину трилону Б

Відбирають в конічну колбу піпеткою аліквоту виготовленого стандартного розчину кальцію (0,1 моль-екв/л), додають 50 мл дистильованої води, 25 мл аміачної буферної суміші, 2-3 краплі індикатору еріохром чорного Т і титрують 0,1 моль-екв/л розчином трилону Б до зміни кольору з червоного в синій. Титрування під кінець реакції слід проводити дуже повільно при енергійному перемішуванні розчину. Титрування повторюють 2-3 рази, знаходять середнє значення витраченого на титрування об’єму трилону Б і вираховують його концентрацію за формулою:

$$C_1 = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1}$$

5.3. Визначення “твердості води”

Твердість води виражають числом міліграм-еквівалентів кальцію й магнію в 1 л розчину.

Відбирають в колбу для титрування 50-100 мл проби досліджуваної води і приливають 5 мл аміачного буферного розчину. Потім додають 2-3

краплини розчину (можна всипати трохи сухого порошку) індикатору еріохром чорного Т до одержання “винно-червоного” кольору і титрують робочим розчином трилону Б до зміни забарвлення в синє (із зеленуватим відтінком).

Твердість води в міліграм-еквівалентах (Н) вираховуємо за формулою:

$$H = \frac{C \cdot V \cdot 1000}{V_x}$$

де: V - об'єм робочого розчину трилону Б, затрачений на титрування, мл;

C - концентрація розчину трилону Б;

V_x - об'єм води, взятої для визначення, мл.

5.3.Визначення кальцію

Визначивши загальну твердість води за допомогою трилону Б, знаходимо суму мг-екв кальцію й магнію. Потім за допомогою трилону Б в присутності індикатора мурексиду визначають вміст кальцію і за різницею - вміст магнію.

В конічну колбу місткістю 200-250 мл відбирають піпеткою 50-100 мл досліджуваної води. Додавають 2 мл 2 М розчину NaOH і 10-15 мг сухого індикатору мурексиду. Титрують розчином трилону Б при інтенсивному перемішуванні. Перехід забарвлення від червоного до “лілового” свідчить про кінець титрування.

Вміст йонів Ca²⁺ в досліджуваній воді розраховують за формулою:

$$X = \frac{C \cdot V \cdot 1000}{V_x}$$

де: V - об'єм робочого розчину трилону Б, затрачений на титрування, мл;

C - концентрація розчину трилону Б;

V_x - об'єм води, взятої для визначення, мл.

Вміст йонів Mg²⁺ вираховують за різницею (H-X).

РОЗДІЛ 6 ГРАВІМЕТРІЯ

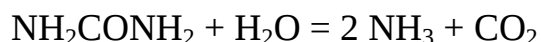
6.1. Принцип методу

Гравіметриєю називають метод кількісного хімічного аналізу, що базується на точному визначенні маси досліджуваної речовини чи її складових частин. Розрізняють методи відгонки та осадження. Першим дуже часто визначають вміст води (води) в зразку. Особливо важливим є використання методу гравіметрії для визначення елементів, що містяться в розчині у вигляді простих чи складних іонів. При цьому визначуваний компонент виділяється у вигляді малорозчинної сполуки (осаджена форма) і осад зважується після виділення, очистки й висушування чи прокалення (гравіметрична форма). Склад осадженої й гравіметричної форм може як співпадати, так і відрізнятися (табл.5):

Таблиця 5

Осаджена та гравіметричні форми		
Визначуваний іон	Осаджена форма	Гравіметрична форма
Al^{3+}	$\text{Al}_2\text{O}_3 \times n \text{H}_2\text{O}$	Al_2O_3
Fe^{3+}	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \times n \text{H}_2\text{O}$	Fe_2O_3
Ca^{2+}	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$	CaO
SO_4^{2-}	BaSO_4	BaSO_4
K^+	KClO_4	KClO_4
Mg^{2+}	MgNH_4PO_4	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
Ca^{2+}	CaC_2O_4	CaCO_3
Ag^+	AgCl	AgCl
Pb^{2+}	PbSO_4	PbSO_4
Sn	$\text{SnO}_2 \times n \text{H}_2\text{O}$	SnO_2
F^-	PbClF	PbClF

За формою осади поділяють на кристалічні та аморфні. Форма осаду визначається як природою сполуки, так і умовами її отримання. При гравіметричних визначеннях бажано мати справу з крупнокристалічними осадами. Найбільш ефективним способом їх одержання є метод гомогенного осадження. В цьому методі осаджуючий реагент не добавляється безпосередньо до розчину, а поступово утворюється в ньому внаслідок гомогенної хімічної реакції, наприклад:



Приклади реагентів, що використовуються для осадження з гомогенного розчину, приводяться в таблиці 13.

Таблиця 6

Реагенти, що використовуються для осадження з гомогенного розчину

Реагент	Йон-осаджувач
Сечовина NH_2CONH_2	OH^-
Диетиллоксалат $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
Триметилфосфат $(\text{CH}_3)_3\text{PO}_4$	PO_4^{3-}
Сульфамінова кислота $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	SO_4^{2-}
Тіоацетамід CH_3CSNH_2	S^{2-}

При утворенні аморфних осадів важливою є стадія колоїдоутворення, тому слід звернути особливу увагу на умови осадження й утворення добре коагульованих форм осадів.

Для правильного й свідомого виконання аналізу потрібно добре зрозуміти умови взаємодії реактиву-осаджувача з визначуваним елементом, а також взаємодію його з усіма іншими присутніми в розчині складовими частинами аналізованої суміші. Так, якщо реактив-осаджувач утворює осад з іншими складовими частинами, що містяться в розчині, і від цих домішок не можна позбавитися під час очистки, то здійснення аналізу стає неможливим.

Важливим також є знання властивостей осаду й впливу фізичних та хімічних факторів на процес осадження. Співосадження сторонніх речовин, стадія колоїдоутворення, зміна розчинності із зміною температури, кислотності, йонної сили розчину тощо можуть суттєво вплинути на результат аналізу. Наприклад, якщо осаджувати йони барію Ba^{2+} сульфатом калію, то утворений осад BaSO_4 настільки міцно утримує адсорбований K_2SO_4 , що звільнитися від нього промиванням осаду водою не вдається. Помилка аналізу досягає в такому випадку кількох відсотків. При застосуванні H_2SO_4 замість K_2SO_4 утворений осад BaSO_4 від адсорбованої H_2SO_4 легко звільняється під час прожарювання (при прожарюванні осаду BaSO_4 адсорбована H_2SO_4 звільнюється).

Особливу увагу слід приділяти розчинності утворюваних осадів. Розчинність осаду характеризується добутком розчинності ДР, тобто добутком концентрацій іонів, на які дисоціює малорозчинна сполука електроліту в рівноважних умовах. Значення добутків розчинності практично нерозчинних солей, з якими доводиться працювати в кількісному аналізі, наводять в хімічних довідниках, в підручниках з якісного й кількісного аналізу.

Студентові слід добре ознайомитися за підручниками з усіма питаннями, які пов'язані з виконанням аналізу гравіметричним методом. Ці питання легко можна засвоїти самостійно, без спеціальних вказівок.

6.2. Техніка гравіметричних операцій.

6.2.1. Фільтрування та промивання осадів.

Для фільтрування використовують беззольні фільтри, маса залишка яких після спалювання мінімальна. Для фільтрування аморфних осадів використовують фільтри з червоною стрічкою, для фільтрування кристалічних - з білою стрічкою, (для дрібнокристалічних - з синьою). Розмір фільтру вибирають таким чином, щоб осад займав не більше половини об'єму звернутого фільтру, а сам фільтр був нижчим від краю лійки на 0,5-1 см.

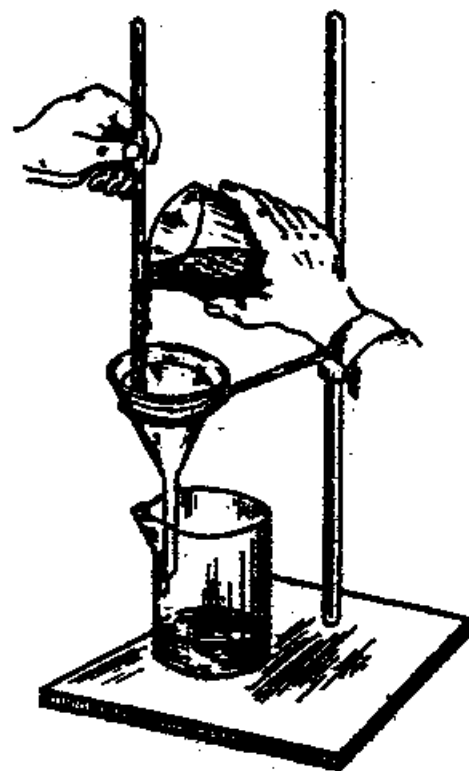
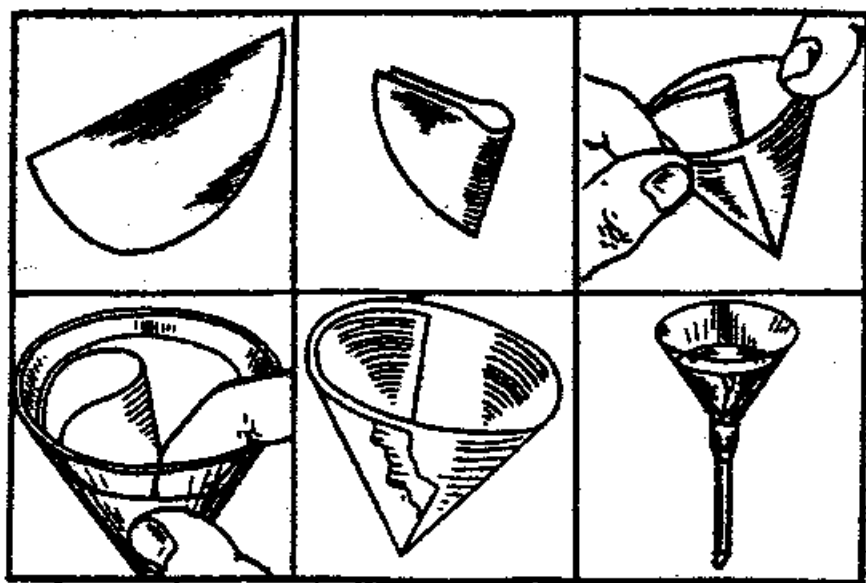


Рис. 15. Операції процесу фільтрування

Лійку з фільтром ставлять в кільце штатива, підставляють під неї стакан так, щоб кінець трубки торкався стінки стакана. Рідину на фільтр зливають по скляній паличці, нижній кінець якої повинен бути близько до фільтра, але не торкатись його. В праву руку беруть стакан з рідиною і, торкаючись носиком стакану палички, обережно зливають рідину на фільтр, заповнюючи його на $\frac{2}{3}$ вмісту. Коли вся рідина відфільтрується, знову наливають рідину на фільтр. Після того, як на фільтр буде перенесено всю рідину, що знаходиться над осадом, промивають осад *декантацією*. Для цього до осаду добавляють невеликий об'єм промивної рідини, перемішують, дозволяють осаду осісти й зливають рідину по паличці на фільтр. Так роблять 4-5 разів. Після декантації осад кількісно переносять на фільтр. Для цього осад перемішують з невеликою кількістю промивної рідини і тут же переносять на фільтр. Для перенесення слідів осаду, що залишаються на стінках стакана, акуратно витирають внутрішню поверхню стакана кусочками беззольного фільтру, які поміщають

на фільтр. Тоді промивають осад (при необхідності) до повного відмивання домішок.

6.2.2. Висушування і прокалювання осаду.

Осад сушать при 100°C у сушильній шафі. Лійку з осадом закривають папером, який проколюють в кількох місцях скляною паличкою. Після висушування фільтр виймають з лійки, складають в конверт і ставлять у тигель з встановленою масою. (Тигель попередньо прокалюють до отримання сталої маси).

Проводять озолення, після чого тигель з осадом прокалюють в муфельній печі при певній температурі до сталої маси.

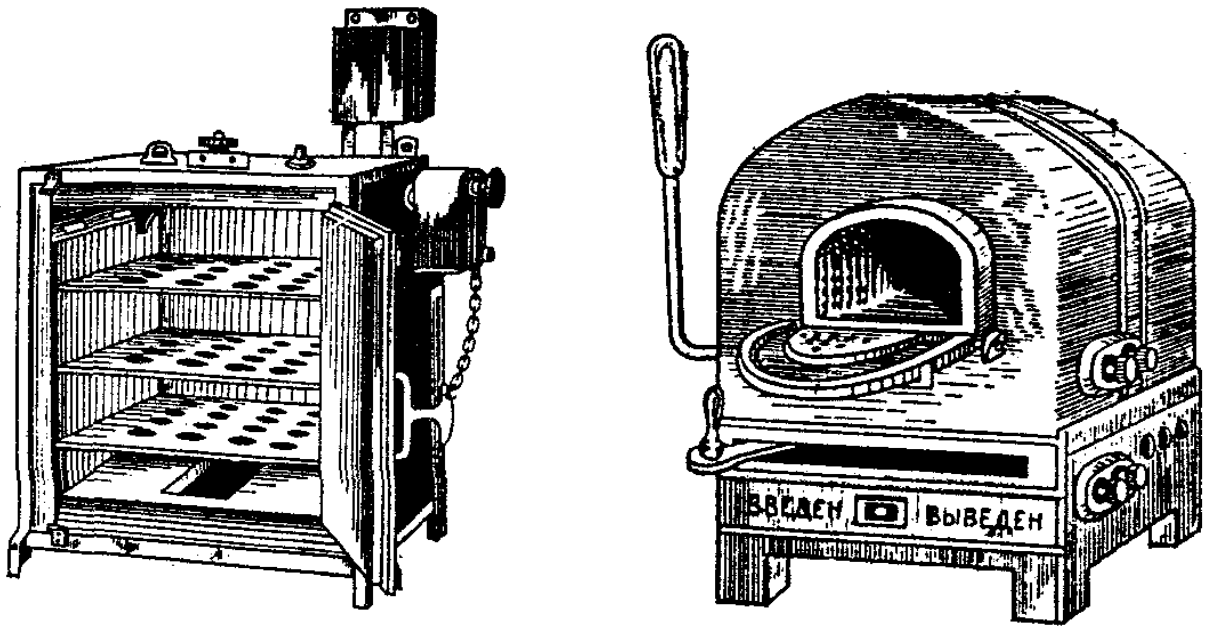
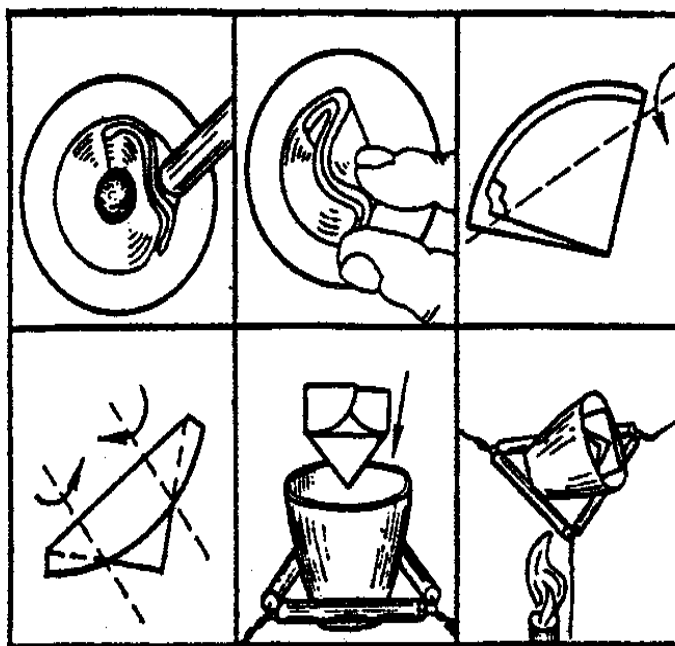


Рис. 16. Сушильна шафа та муфельна піч



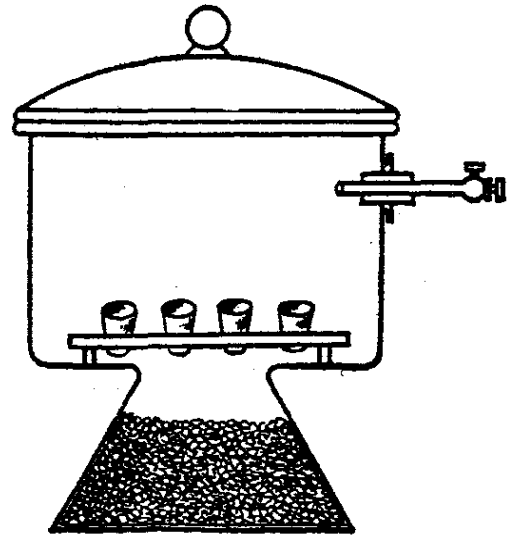


Рис. 17. Складання фільтру перед прожарюванням

Рис. 18. Ексикатор

6.3. Гравіметричне визначення сульфатів

Метод базується на реакції взаємодії сульфату з йонами барію, що супроводжується утворенням малорозчинного мілко кристалічного осаду сульфату барію. Осад сульфату барію очищають, зважують і розраховують вміст визначуваних сульфатів. На цьому принципі базується визначення “вільної, піритної і сульфідної сірки” в кам'яному вугіллі, рудах і мінералах з тою лише різницею, що сірку попередньо окислюють до сульфату.

ХІД АНАЛІЗУ

На аналітичних терезах зважують 1-5 г аналізованого зразку і розчиняють його в 100 мл дистильованої води. До розчину додають 2-3 краплі індикатора метилового оранжевого і кілька крапель концентрованої хлоридної кислоти до появи червоного забарвлення, а тоді ще кілька краплин цієї ж кислоти.

Осаджувач готують розчиненням 2 г хлориду барію в 50 мл гарячої води. Аналізований розчин нагрівають до кипіння і поступово по краплях додають до нього гарячий розчин хлориду барію. Для цього можна пропускати розчин через лійку з щільним фільтром. Доливання осаджувача продовжують до тих пір, поки не буде досягнута повнота осадження.

Стакан з осадом залишають на 2-3 години для того, щоб сульфат барію повністю виділився з пересиченого розчину (краще залишити стояти до наступного заняття). Відділення осаду від розчину ведуть декантацією. Потім осад переносять на фільтр і промивають 6-7 разів холодною водою. Промивання закінчують тоді, коли проба на повноту промивання дає негативну реакцію на йони Cl^- і Ba^{2+} (з AgNO_3 і H_2SO_4).

Лійку з фільтром ставлять в сушильну шафу. Після висушування фільтр з осадом поміщають в зважений фарфоровий тигель і прожарюють в муфельній печі 30-40 хв. при температурі 600-800 °С. Прожарювання осаду і його зважування повторюють до тих пір, поки не одержать постійної маси.

Масову частку сульфату в пробі вираховують за формулою:

$$X(\%) = \frac{a \cdot M_1}{m \cdot M_2} \cdot 100$$

де: M_1 - молекулярна маса сульфат-іону

M_2 - молекулярна маса гравіметричної форми визначуваної речовини (BaSO_4)

m - наважка аналізованої речовини, г

a - маса гравіметричної форми визначуваної речовини, г

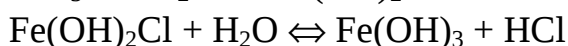
Оскільки відношення (M_1/M_2) є фактором перерахунку F , формула прийме спрощений вигляд:

$$X(\%) = \frac{a \cdot F}{m} \cdot 100$$

6.4. Гравіметричне визначення феруму (III)

При гравіметричному визначенні феруму (III) його осаджують розчином аміаку у вигляді аморфного осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Осад відділяють фільтруванням, очищають, прожарюють і зважують у вигляді Fe_2O_3 .

Гідрооксид феруму (III) є типовим аморфним осадом, який легко утворює колоїдні розчини. Для запобігання цьому осадженню слід вести при нагріванні, в присутності електроліта-коагулятора. Потрібно також мати на увазі, що при нагріванні розчинів йони $\text{Fe}(\text{III})$ сильно гідролізують:



Тому розчин перед нагріванням підкислюють нітратною кислотою для запобігання гідролізу, що перешкоджає випаданню осаду. Надалі кислоту нейтралізують аміаком: нітрат амонію, який утворюється при цьому, відіграє роль електроліта-коагулятора.

ХІД АНАЛІЗУ

На аналітичних терезах зважують 1-5 г аналізованого зразку, розчиняють його в 20-30 мл дистильованої води, а тоді підкислюють 3-5 мл HNO_3 .

Розчин нагрівають до кипіння. До гарячого розчину обережно додають краплями до слабого запаху концентрованого розчину аміаку (1-2 мл). Після цього розчин в стакані енергійно перемішують скляною паличкою, для зменшення адсорбції розбавляють приблизно 100 мл гарячої дистильованої води і залишають на 3-5 хв., доки осад повністю не збереться на дні стакану. Перевіряють повноту осадження обережним додаванням 1-2 крапель розведеного розчину NH_3 , а тоді негайно приступають до фільтрування.

Гарячий прозорий розчин зливають по паличці на фільтр (фільтр треба брати нещільний) так, щоб осад залишався на дні стакану. Потім доливають до осаду 5-10 мл гарячої води, добре перемішують і після відстоювання зливають прозорий розчин на фільтр. Таке декантування повторюють 2-3 рази. Після цього переносять осад на фільтр, промивають 5-6 разів на фільтрі гарячою водою до тих пір, поки порція промивної води не перестане давати реакцію на присутність хлорид- або сульфат-іонів (в залежності від того, яка сіль була взята для аналізу).

Фільтр з промитим осадом висушують в сушильній шафі, складають в конверт і переносять в попередньо прожарений фарфоровий тигель. Спочатку озольють фільтр при більш низькій температурі, а тоді прожарюють при температурі 900-1000 °С до постійної маси.

Масову частку феруму в пробі вираховують за формулою:

$$X(\%) = \frac{a \cdot F}{m} \cdot 100$$

де F – фактор перерахунку: $F = \frac{2M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}$

6.5. Визначення води в технічному зразку хлориду барію.

У висушеному й зваженому на аналітичних терезах бюксі (рис. 28) зважують 1,0-1,5 г хлориду барію спочатку на технохімічних, а тоді аналітичних терезах і поміщають в сушильну шафу, не закриваючи кришку бюкса. Висушують при 120°C протягом 1,5-2 годин, після чого бюкс переносять в ексикатор і після охолодження зважують, закривши кришкою. Висушування зразку повторяють протягом 1 години при тій же температурі, після чого бюкс знову охолоджують і зважують. Результати зважувань не повинні відрізнятися більше, ніж на 0,0005 г. Якщо відмінність більша, висушування повторяють.

Вміст води визначають за формулою:

$$\% (\text{H}_2\text{O}) = (a - a_1) \cdot 100 / a ,$$

де a - наважка зразку перед висушуванням, г;

a₁ - наважка зразку після висушування, г.

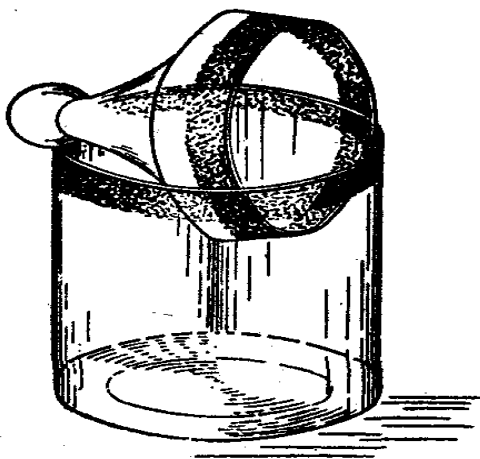


Рис. 20. Положення кришки бюкса при сушці

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПІДГОТОВКИ СТУДЕНТІВ

Тема 1. Основи кількісного аналізу. Оцінка достовірності результатів

1. Сформулюйте основні завдання кількісного аналізу.
2. Вкажіть основні стадії кількісного визначення речовини .
3. Які методи кількісного хімічного аналізу ви знаєте? Чим відрізняються хімічні методи від фізичних та фізико-хімічних методів аналізу?
4. Вкажіть класифікацію методів кількісного хімічного аналізу. Ї
5. Дайте порівняльну характеристику титриметричного та гравіметричного методів, вкажіть їх переваги та недоліки.
6. Чим відрізняються макро-, напівмікро-, мікро- та ультрамікрометоди аналізу? Вкажіть переваги та недоліки.
7. Які вимоги ставляться до реакцій, що застосовуються в кількісному аналізі?
8. Які типи хімічних реакцій використовуються в хімічному аналізі?
9. Які є види аналізу за складністю?
10. Що таке аналітичний сигнал? Яку інформацію він несе?
11. Яким чином за величиною аналітичного сигналу визначають концентрацію речовини.
12. В чому полягає різниця між прямими та непрямими методами аналізу. Наведіть приклади.
13. В чому полягає різниця між методом наважок та методом аліквот. Порівняйте можливості цих двох методів.
14. Що таке паралельні визначення? Для чого їх проводять.
15. Що таке середнє значення, мода та медіана? Як їх обраховують?
16. Які джерела похибок кількісних визначень?
17. В чому різниця між істинним значенням та середнім результатом аналізу?
18. Що таке систематичні та випадкові похибки? В чому полягають відмінності між ними?
19. Як оцінюють правильність результатів аналізу?
20. Як оцінюють відтворюваність результатів аналізу?
21. Які відомі способи виявлення систематичних похибок?
22. В чому полягає різниця між нормальним розподілом випадкових величин Гауса та розподілом Стюдента?
23. Як визначають дисперсію та стандартне відхилення результатів аналізу?
24. Що таке “холостий дослід” і як він допомагає підвищенню точності визначення? Що називають матрицею?
25. Як виявляють та вилучають грубі похибки (промахи)?
26. Що таке рандомізація похибок? Як її зазвичай проводять?
27. Що таке стандартний зразок? Як його виготовляють?
28. Істинний вміст Fe_2O_3 у зразку 6,25%, а знайдений в результаті аналізу 6,15%. Визначити абсолютну та відносну похибки.

29. Знайдіть середнє значення та медіану результатів визначення кальцію у зразку природної води: 4,25; 4,00; 4,11; 4,32; 4,61; 4,55.
30. Студент при титруванні розчину хлоридної кислоти розчином гідроксиду натрію отримав такі результати (см^3): 12,3; 12,6; 12,5; 12,6; 12,8. Вирахуйте відносне стандартне відхилення.

Тема 2. Титриметричний (об'ємний) аналіз

1. В чому сутність титриметричного аналізу.
2. За яким принципом класифікують методи титриметричного аналізу?
3. Які способи титриметричних визначень ви знаєте?
4. Який посуд використовується в титриметричному аналізі і які вимоги ставляться до нього?
5. Як проводять калібрування мірного посуду.
6. Що таке “холостий дослід” та розчин-свідок, як вони допомагають підвищенню точності визначень?
7. Які розчини відносять до стандартних?
8. Що називають титром стандартного розчину. Як вираховують титр за визначуваною речовиною?
9. Як розрахувати молярну концентрацію еквіваленту й титр розчину, якщо відомі маса речовини (m) у даному об'ємі розчину (V)?
10. Який титр розчину NaOH , якщо в 50 см^3 розчину міститься $2,000 \text{ г NaOH}$?
11. Що таке точка еквівалентності та точка кінця титрування? В чому полягає відмінність між ними?
12. На які етапи поділяється процес титрування?
13. Як підбираються індикатори для встановлення кінця титрування?
14. Яке практичне застосування мають криві титрування?
15. Які є види індикаторних похибок?
16. Перерахуйте способи визначення точки еквівалентності.
17. Що таке стрибок титрування? Від яких факторів залежить величина стрибка титрування?
18. Які вимоги ставляться до вихідних речовин в титриметрії?
19. Чому рівний фактор еквівалентності дихромату калію в реакціях взаємодії:
а) з хлоридом барію; б) із йодидом калію в кислому середовищі? Напишіть відповідні рівняння реакцій.
20. Як встановлюють титр методом піпетування і методом окремих наважок? Який з методів швидший? Який точніший?
21. Як готують розчини стандартів з фіксаналів?
22. Як встановити титр HCl за Na_2CO_3 і $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$?
23. Розрахуйте наважку (в г), необхідну для приготування 250 см^3 $0,1 \text{ М}$ розчину гідрокарбонату натрію.
24. Скільки розчину хлоридної кислоти (густина $1,179 \text{ г/см}^3$) потрібно взяти для приготування 1 дм^3 розчину HCl , що має титр $0,003646 \text{ г/см}^3$?

25. Скільки потрібно взяти KBrO_3 для приготування 3 дм^3 розчину, 1 см^3 якого відповідатиме 0,02 г арсену?
26. При взаємодії 20 см^3 розчину HCl з нітратом аргентуму отримано 0,5735 г осаду. Визначте концентрацію розчину кислоти.

Тема 3. Метод кислотно-основного титрування (нейтралізації)

1. Сформулюйте сутність методу кислотно-основного титрування. Яка основна реакція методу?
2. Для визначення яких речовин застосовують метод кислотно-основного титрування?
3. Як підбирають індикатор при титруванні кислотами та основами?
4. Які теорія пояснюють зміну забарвлення індикаторів кислотно-основного титрування.
5. Що таке показник титрування індикатора? Які фактори впливають на показник титрування?
6. Напишіть рівняння для розрахунку інтервалу зміни забарвлення індикатора.
7. Напишіть рівняння таутомерних перетворень індикаторів метилового оранжевого та фенолфталеїну під впливом рН середовища.
8. Чи можна титрувати слабкими кислотами слабкі основи? Відповідь обґрунтуйте.
9. Розрахуйте та побудуйте криву титрування 0,1 М р-ну CH_3COOH 0,1 М розчином KOH . Які індикатори можна застосувати у даному випадку?
10. Розрахуйте та побудуйте криву титрування 0,1 М р-ну HCl 0,1 М розчином KOH . Які індикатори можна застосувати у даному випадку?
11. Розрахуйте та побудуйте криву титрування 0,1 М р-ну HCl 0,1 М розчином NH_3 . Які індикатори можна застосувати у даному випадку?
12. При якому рН розчину досягається точка еквівалентності при титруванні 0,2 М розчину NH_4OH 0,2 М розчином HCl ?
13. Вирахувати індикаторну похибку при титруванні 0,1 М розчину HCl 0,1 М розчином NaOH з індикатором фенолфталеїном?
14. В чому полягають особливості та переваги неводного титрування?
15. Як встановити титр розчину HCl ?
16. Як приготувати 600 см^3 0,1 М розчину HCl з концентрованої HCl (густина 1,35)?
17. Як приготувати 0,1 М розчин NaOH , що не містить домішок карбонату?
18. Які індикатори слід застосувати при визначенні вмісту H_3PO_4 титруванням до NaH_2PO_4 і до Na_2HPO_4 ?
19. Як визначають вміст аміаку в амонійних солях за методом заміщення? Напишіть рівняння відповідних реакцій.
20. Як визначають вміст аміаку в амонійних солях за методом залишків? Напишіть рівняння відповідних реакцій.
21. На чому основані методи визначення карбонатів та гідрокарбонатів в суміші? Обґрунтуйте застосування індикаторів.

22. Обчислити титр і концентрацію розчину HCl, якщо на титрування 0,1907 г тетраборату натрію витрачається 10 см³ розчину HCl. (Відповідь: C = 0.1 М, T = 0.003046 г/см³.)
23. На нейтралізацію 0,5 г суміші, що складається з карбонату натрію та карбонату калію при титруванні з метилоранжем затрачено 40,3 см³ 0,2 М розчину HCl. Розрахуйте, скільки карбонату натрію містить дана суміш? (Відповідь: 37,52 %.)
24. Із 100 см³ розчину хлориду натрію відібрали 10 см³ і пропустили через колонку з катіонітом КУ-2 в Н-формі. На титрування фільтрату витратили 5,05 см³ розчину їдкого натру з T_{NaOH/NaCl} = 0.005844 г/см³. Скільки хлориду натрію містилося у колбі? (Відповідь: 0,2951 г.)
25. Наважку сплаву 0,5412 г розчинили в кислоті, цинк з розчину осадили гідрофосфатом натрію в присутності аміачного буферу. Осад відфільтрували, промили й розчинили в 50 см³ 0,1 М розчину H₂SO₄, а надлишок кислоти відтитрували з фенолфталеїном 15,85 см³ 0,12 М розчину NaOH. Визначте масову частку цинку у сплаві. (Відповідь: 25,34 %).

Тема 4. Методи окислення-відновлення (редоксиметрія)

1. Що таке редокс-потенціал? В чому полягає різниця між стандартним, реальним та формальним потенціалом?
2. Користуючись таблицею окисно-відновних потенціалів, визначити, в якому напрямку підуть такі реакції :

$$\text{SnCl}_2 + 2\text{FeCl}_3 \rightleftharpoons 3\text{FeCl}_2 + \text{SnCl}_4$$

$$2\text{MnSO}_4 + 5\text{I}_2 + 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{KMnO}_4 + 10\text{HI} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$$
3. Як залежить величина редокс-потенціалу від співвідношення концентрацій окисленої та відновленої форм та від температури?
4. В яких випадках і як залежить величина потенціалу від концентрацій йонів гідрогену?
5. Як зміниться редокс-потенціал пари Fe³⁺/ Fe²⁺ якщо в розчин ввести в надлишку H₃PO₄?
6. Розрахуйте константи рівноваги реакцій:
 - а) $\text{Fe}^{2+} + \text{Ge}^{4+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ge}^{3+}$;
 - б) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Ge}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
7. В чому полягає сутність перманганатометрії? Напишіть рівняння основних реакцій.
8. Як стандартизують розчин перманганату?
9. В чому полягає сутність йодометрії? Напишіть рівняння основних реакцій.
10. Який робочий розчин використовують в йодометрії? Як його стандартизують?
11. В чому полягає сутність хроматометрії? Напишіть рівняння основних реакцій.

12. Порівняйте можливості перманганатометричного та хроматометричного методів визначення феруму.
13. Як підбирають індикатори в хроматометрії.
14. В чому полягає сутність броматометрії? Напишіть рівняння основних реакцій.
15. Яким типом індикаторів користуються в методі броматометрії.
16. Як вирахувати інтервал зміни забарвлення та показник титрування окисно-відновних індикаторів.
17. На прикладі дифеніламіну поясніть зміну забарвлення окисно-відновних індикаторів.
18. Концентрація розчину перманганату дорівнює 0,02200 М. Чому рівний його титр: а) по безводній оксалатній кислоті; б) по феруму; в) по H_2O_2 ?
19. Розрахуйте редокс-потенціал в точці еквівалентності при перманганатометричному титруванні 0,05 М розчину FeSO_4 0,05 М розчином KMnO_4 в присутності H_2SO_4 ($[\text{H}^+] = 1 \text{ моль/дм}^3$).
20. Що таке індуковані (спряжені) реакції? Яка спряжена реакція протікає при окисненні KMnO_4 йону Fe^{2+} в середовищі HCl ?
21. Які способи визначення точки еквівалентності в редокс-методах Вам відомі?
22. Які групи індикаторів застосовуються в редокс-методах? Чому розчином KMnO_4 можна титрувати без індикатора?
23. Визначте масу еквіваленту KMnO_4 в кислому, нейтральному та сильно лужному середовищах. Чому перманганатометричне титрування краще проводити в кислому середовищі, ніж у лужному або нейтральному?
24. Поясніть, чому перші краплі перманганату при титруванні оксалатів знебарвлюються повільно, а далі це знебарвлення відбувається миттєво? Які фактори впливають на швидкість реакції в перманганатометрії?
25. Які стандартні та допоміжні розчини застосовуються в йодометрії? Які причини зумовлюють нестійкість розчинів йоду та тіосульфату?
26. Як готують та зберігають розчини тіосульфату та йоду?
27. Запишіть рівняння реакції взаємодії йоду з натрію тіосульфатом.
28. Чому при стандартизації розчину тіосульфату натрію по біхромату калію беруть у надлишку KI ? Визначте масу еквіваленту тіосульфату натрію в його реакції з йодом?
29. Обрахуйте концентрацію розчину йоду, якщо на титрування 40 см^3 затрачено $24,68 \text{ см}^3$ розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, що має титр 0,02475.
30. Як йодометрично визначають окисники, наприклад, бромати, хлор.
31. Як йодометрично визначають відновники – сульфід натрію, сірководень?
32. Як йодометрично визначити кислоти? Напишіть рівняння реакцій, складіть схему розрахунків результатів аналізу.
33. Розрахуйте масу еквіваленту KIO_3 при йодометричному визначенні.
34. Як йодометрично визначають купрум?
35. Скільки арсену було в розчині арсеніту, якщо на титрування його пішло $18,40 \text{ см}^3$ 0,1050 М розчину йоду?
36. Які переваги та недоліки має хроматометричний метод? Як визначають точку еквівалентності при титруванні?

37. Як визначається концентрація бромату в броматометрії? Як встановлюють точку еквівалентності?
38. Яка повинна бути наважка руди, що містить біля 50% заліза, щоб після розчинення її на відновлення феруму (III) до феруму (II) витрачалось не більше 25 см^3 0,1 М розчину перманганату?
39. Наважку 0,5 г гематиту, що містить 69,96% заліза, розчинили в кислотах, отриманий розчин, розчинили в мірній колбі на 250 см^3 . Який об'єм 0,1215 М KMnO_4 потрібно на титрування феруму (III), відновлених до феруму (II), в 100 см^3 цього розчину?
40. На наважку 0,1065 г йоду затрачено $42,07 \text{ см}^3$ розчину тіосульфату натрію. Обрахуйте титр цього розчину.
41. Наважка 0,6813 г біхромату калію розчинена в 300 см^3 води. Який об'єм цього розчину слід взяти, щоб після додавання до нього надлишку йодиду калію на титрування затратилося $23,16 \text{ см}^3$ 0,1 М розчину тіосульфату?

Тема 5. Методи осадження і комплексоутворення.

1. Як класифікують методи осаджувального титрування?
2. Яким умовам повинна відповідати реакція осадження, щоб її можна було використовувати для кількісного визначення?
3. Як приготувати стандартні розчини аргентометрії?
4. На чому ґрунтуються застосування хромату калію як індикатора при титруванні хлоридів розчином нітрату аргентуму?
5. Дайте обґрунтування застосування без індикаторного способу визначення точки еквівалентності в аргентометрії (метод Гей-Люссака).
6. Вкажіть умови застосування методу Фаянса. Поясніть механізм дії адсорбційних індикаторів в аргентометрії. Які речовини застосовують в якості адсорбційних індикаторів?
7. Які реакції покладені в основу визначення сполук аргентуму і галогенідів методом Фольгарда?
8. Які реакції покладені в основу меркурометричного методу?
9. Які стандартні розчини та індикатори використовують в методі меркурометрії.
10. Як проводять визначення хлорид-іонів меркурометричним методом.
11. Які речовини можна визначати сульфатометрично? Які стандартні розчини та індикатори використовуються?
12. В чому полягає сутність комплексонометрії. Які речовини можна визначити даним методом?
13. Які органічні реактиви називають “комплексонами”? Які групи в “комплексонах” визначають їх кислотні властивості та їх здатність утворювати комплекси?
14. Що таке трилон Б? Якими характерними властивостями володіють комплексні сполуки катіонів металів із трилоном Б та іншими комплексонами?
15. Як приготувати стандартний розчин трилону Б?

16. Які індикатори застосовуються в комплексометрії?
17. Як визначити інтервал зміни забарвлення металохромних індикаторів.
18. Яких умов необхідно дотримуватися при комплексометричному титруванні? Вкажіть найбільш часто застосовувані в комплексометрії буферні розчини.
19. На чому ґрунтується комплексометричне визначення загальної твердості води?
20. Як проводиться зворотне комплексометричне визначення алюмінію? Напишіть рівняння реакції.
21. Як можна визначати аніони комплексометричним методом?
22. Які фактори впливають на величину стрибка титрування в комплексометрії?
23. Як визначити хлориди та йодиди мекрурометричним методом ? Чи можна проводити титрування йодидів без індикатора ? Напишіть рівняння реакції.
24. Скільки потрібно додати води до 4 дм³ 0,1 М розчину нітрату аргентуму ($K=1,037$), щоб отримати точно 0,05 М розчин?
25. До якого об'єму потрібно розвести розчин, що приготований з фіксаналу, який міститься в ампулі 0,01 еквівалентній масі нітрату аргентуму, щоб 15 см³ отриманого розчину були еквівалентними 0,008775 г хлориду натрію?
26. Знайти концентрацію розчину натрію хлориду , якщо на титруванні 23,65 см³ затрачено 25,63 см³ 0,09928 М розчину нітрату аргентуму?
27. Скільки відсотків хлориду калію містить зразок, якщо наважка в 2,586 г розчинена у воді. Розчин розведений в мірній колбі до 250 см³. На титрування 20,0 см³ даного розчину витрачається 18,5 см³ 0,1 М розчину нітрату аргентуму ($K = 1,289$)? .
28. 4,0 г сплаву, що містить 80 % аргентуму, розчинено в мірній колбі на 250 см³. Якої нормальності повинен бути розчин тіоціанату, щоб на титрування йонів аргентуму із 20 см³ розчину затрачалось 23,74 см³ його ? (Відповідь: 0,1 М)
29. Розрахуйте наважку речовини, що містить біля 35 % кальцію, щоб при комплексометричному визначення кальцію витрачалось не більше 20 см³ 0,1 М розчину комплексону III. (Відповідь: не більше 0,2286.)
30. Визначити твердість води, якщо до 50 мл води добавлено 25 см³ 0,05 М розчину комплексону III, надлишок якого відтитровано 20,5 см³ 0,05 М розчину сульфату магнію? (Відповідь: 9,0 мг-екв.)

Тема 6. Гравіметричний аналіз.

1. В чому полягає сутність гравіметричного аналізу?
2. Що таке насичений, ненасичений та пересичений розчин? Сформулюйте умови утворення осаду з точки зору добутку розчинності.
3. Мотивуйте різницю в прийомах осадження кристалічних та аморфних осадів в гравіметричному аналізі?
4. Як слід проводити осадження?

5. Як слід проводити фільтрування?
6. Для чого слід проводити промивання осаду? Що таке декантація?
7. Як проводиться висушування осаду?
8. Чому необхідне спалювання фільтру, як воно впливає на осад?
9. Що означає прокалювання зразку до постійної маси?
10. Від яких факторів залежить чутливість терез? В чому вона виражається?
11. Перерахуйте основні складові частини аналітичних терез? Для чого служить аретир?
12. З якою точністю можна зважувати на технохімічних та аналітичних терезах?
13. Перерахуйте правила, які необхідно виконувати під час зважування.
14. Як обраховують фактор перерахунку?
15. Який об'єм хлориду амонію ($C = 53,6 \text{ г/дм}^3$), необхідний для осадження $0,25 \text{ г}$ аргентуму?
16. Що називають осаджуваною формою? Перерахуйте основні вимоги, що ставляться до осаджувальної форми?
17. Що розуміють під практично повним осадженням? Які втрати допустимі при кількісному осадженні?
18. Що називають ваговою (гравіметричною) формою? Які вимоги повинна задовільняти ця форма?
19. Яким реактивом – їдким натром або гідроксидом амонію – ви будете осаджувати гідроксиди феруму та алюмінію.
20. Чому при перебуванні кристалів в маточному розчині вони збільшуються? Що розуміють під старінням осаду?
21. Приведіть приклади осадження кристалічних осадів. Напишіть рівняння реакції. Охарактеризуйте розчинність цих осадів?
22. При яких умовах необхідно проводити осадження аморфних осадів? Співставте умови осадження аморфних та кристалічних осадів. Чому осадження аморфних осадів вигідніше проводити з нерозбавлених розчинів із наступним додаванням гарячої води.
23. Що називають співосадженням? Чим воно обумовлено?
24. Вкажіть типи співосадження. Чим співосадження відрізняється від хімічного осадження йонів?
25. В чому полягає сутність адсорбції? Які осади (крупно-, мілко кристалічні або аморфні) краще адсорбують в розчиненні речовини?
26. В чому полягає сутність оклюзії та ізоморфного співосадження? Наведіть приклади.
27. Як очистити осад від оклюдованих забрудників? За якими закономірностями йони заміщують один одного в кристалічній ґратці?
28. Які переваги мають органічні осаджувачі перед неорганічними?
29. Як визначити йони магнію та алюмінію за допомогою 8-оксихіноліну?
30. Як визначити йони Нікелю (II) за допомогою диметилгліоксиму?
31. Розрахуйте масову частку карбонату кальцію в доломіті, якщо в результаті аналізу з навжки в $1,0 \text{ г}$ отримано $0,3515 \text{ г}$ оксиду кальцію.

32. Для аналізу взяли наважку сплаву 10,18 г. Після розчинення сплаву розчин довели в мірній колбі до 250 мл. Аналіз показав, що в 50 мл вказаного розчину міститься 0,1628 г пірофосфату мангану. Розрахуйте масову частку мангану в сплаві.

33. Аналіз хромату натрію показав, що він містить 15,21 % хрому і 52,64 % кристалізаційної води. Скільки хрому (в %) міститься в абсолютно сухому зразку?

Література

1. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа.- М.:Химия, 1973.
2. Алексеев В.Н. Количественный анализ.- М.:Химия, 1972.
3. Бабко А.К., П'ятницький І.В. Кількісний аналіз. – К.:Вища школа, 1974.
4. Бончев П.Р. Введение в аналитическую химию. -Л.:Химия, 1978.
5. Васильев В.П. Аналитическая химия, Т.1.-М. :Высш.шк., 1989.
6. Данцер К., Тан Э., Мольх Д. Аналитика. -М.:Химия, 1981.
7. Дорохова Є.М., Прохорова Г.В. Задачі та запитання з аналітичної хімії.- К.:КНУ, 2001.
8. Жаровський Ф.Г., Пилипенко А.Т., П'ятницький І.В. Аналітична хімія. - К.:Вища школа, 1982.
9. Золотов Ю.А. Очерки аналитической химии. -М.:Химия, 1977.
- 10.Крешков А.П. Основы аналитической химии, Т.1,2.-М.:Химия, 1976.
- 11.Лайтинен Г., Харрис В. Химический анализ, т.1,2. - М.: Химия, 1978.
- 12.Основы аналитической химии, Т.1,2. /Под ред. Ю.А.Золотова/ -М.: Высш. шк., 2000.
- 13.Петерс Д., Хайес Д., Хифтье Т. Химическое разделение и измерение, Т.1,2.- М.:Химия, 1978.
- 14.Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия, Т.1,2.-М.: Химия, 1990.
- 15.Пономарев В.Д. Практикум по аналитической химии. -М.:Высш. шк., 1983.
- 16.Посыпайко В.И., Козырева Н.А., Логачева Ю.П. Химические методы анализа. -М.:Высш.шк., 1989.
- 17.Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии, Т.1,2.-М.:Мир, 1979.
- 18.Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ. – М.:Мир, 1978.
- 19.Янсон Э.Ю. Теоретические основы аналитической химии. -М.:Высш.шк., 1987.
- 20.Christian G.D. Analytical Chemistry. - New York, J.Wiley & Sons, 1994.
- 21.Kellner J.R., Mermet M., Otto M., Widmer H.M. Analytical Chemistry. Verlag Chemie. Weinheim - New York, 1998.
- 22.Otto M. Analytische Chemie. Verlag Chemie. Weinheim- New York, 1995.

Примітка: підкреслено підручники, видані українською мовою.