

**Міністерство освіти і науки України
Чернігівський національний технологічний університет**

В.М. Челябієва, О.І. Сиза, О.Л. Гуменюк

Аналітична хімія

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

Чернігів 2015

УДК 543(075.8)

ББК 24.4я73

Ч-41

*Рекомендовано до друку вченою радою
Чернігівського національного технологічного університету
(протокол № 2 від 23 лютого 2015 року).*

Рецензенти:

Чигиринець О.Е., доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри фізичної хімії Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут».

Демченко А.М., доктор фармацевтичних наук, професор кафедри хімії Чернігівського національного педагогічного університету імені Т.Г. Шевченка.

Челябієва В. М.

Ч-41 Аналітична хімія : навчальний посібник / В. М. Челябієва,
О. І. Сиза, О. Л. Гуменюк. – Чернігів, 2015. – 199 с.

ISBN 978-966-2188-58-5

У навчальному посібнику подано теоретичні основи аналітичної хімії, практичне застосування методів якісного і кількісного аналізу – аналіз суміші катіонів (класифікація катіонів кислотно-основна) та аніонів, систематичний аналіз невідомої речовини, ваговий, об'ємні й інструментальні (електрохімічні, оптичні, хроматографічні) методи аналізу.

Рекомендовано для студентів напряму підготовки «Харчові технології та інженерія» та інших нехімічних напрямів підготовки вищих навчальних закладів.

УДК 543(075.8)

ББК 24.4я73

ISBN 978-966-2188-58-5

© В.М. Челябієва, О.І. Сиза, О.Л. Гуменюк,
2015

© Чернігівський національний технологічний
університет, 2015

ЗМІСТ

Вступ.....	6
------------	---

Частина I

Основи якісного хімічного аналізу

1. Загальні поняття.....	7
1.1. Класифікація методів якісного аналізу.....	7
1.2. Методи проведення та вимоги до реакцій в якісному хімічному аналізі.....	7
1.3. Хімічні реактиви.....	9
1.4. Обладнання і техніка виконання якісного аналізу.....	9
1.5. Дробний і систематичний методи якісного аналізу.....	12
2. Класифікація катіонів на аналітичні групи. Якісні реакції катіонів I-III аналітичних груп.....	14
2.1. Класифікація катіонів на аналітичні групи.....	14
2.2. Якісні реакції на катіони першої аналітичної групи.....	14
2.3. Аналіз суміші йонів амонію, Натрій та Калію.....	18
2.4. Якісні реакції на катіони II аналітичної групи.....	19
2.5. Систематичний аналіз суміші катіонів II аналітичної групи.....	23
2.6. Якісні реакції на катіони III аналітичної групи.....	23
2.7. Систематичний хід аналізу суміші катіонів III аналітичної групи.....	27
2.8. Систематичний хід аналізу суміші катіонів I – III аналітичних груп.....	28
3. Якісні реакції катіонів IV-VI аналітичних груп.....	30
3.1. Якісні реакції катіонів IV аналітичної групи.....	30
3.2. Систематичний аналіз суміші катіонів IV аналітичної групи.....	36
3.3. Якісні реакції на катіони V аналітичної групи.....	37
3.4. Систематичний аналіз суміші Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} -іонів.....	41
3.5. Якісні реакції на катіони VI аналітичної групи.....	42
3.6. Систематичний аналіз суміші Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} -іонів.....	47
3.7. Систематичний хід аналізу суміші катіонів IV-VI аналітичних груп.....	48
3.8. Систематичний аналіз суміші катіонів шести аналітичних груп.....	48

4. Класифікація аніонів на аналітичні групи. Якісні реакції аніонів I-III аналітичних груп.....	51
4.1. Класифікація аніонів на аналітичні групи.....	51
4.2. Якісні реакції аніонів I аналітичної групи.....	51
4.3. Якісні реакції аніонів II аналітичної групи.....	56
4.4. Якісні реакції аніонів III аналітичної групи.....	59
4.5. Систематичний аналіз суміші аніонів I – III аналітичних груп.....	59
5. Застосування методів якісного хімічного аналізу.....	64
5.1. Систематичний аналіз невідомої неорганічної речовини.....	64
5.2. Аналіз металів і сплавів.....	69
5.3. Аналіз якості харчових продуктів.....	71

Частина II

Основи кількісного аналізу

6. Пробопідготовка.....	74
6.1. Відбір проби для аналізу.....	74
6.2. Підготовка проби до аналізу.....	77
7. Гравіметричний аналіз.....	80
7.1. Сутність гравіметричного методу та сфери його застосування.....	80
7.2. Посуд і обладнання для гравіметричного аналізу.....	82
7.3. Важливі операції гравіметричного аналізу.....	84
7.4. Обчислення у гравіметрії.....	89
7.5. Типи похибок. Запис і обробка результатів аналізу.....	90
7.6. Приклади гравіметричних визначень.....	95
8. Титриметричний аналіз.....	98
8.1. Посуд для об'ємного аналізу.....	98
8.2. Приготування робочих розчинів.....	98
8.3. Розрахунки в титриметрії.....	101
8.4. Точка еквівалентності.....	105
8.5. Встановлення точки еквівалентності за допомогою індикаторів.....	106
9. Метод нейтралізації або кислотно-основного титрування.....	112
9.1. Сутність методу кислотно-основного титрування.....	112
9.2. Робочі розчини та індикатори кислотно-основного титрування.....	113
9.3. Криві кислотно-основного титрування.....	117
9.4. Приклади застосування методу нейтралізації.....	122

10. Редоксиметрія – окисно-відновний метод об’ємного кількісного аналізу	127
10.1. Застосування реакцій окиснення-відновлення у кількісному аналізі. Індикатори редоксиметрії.....	127
10.2. Перманганатометрія.....	128
10.3. Йодометрія і сфери її застосування.....	133
11. Комплексонометрія	140
11.1. Теоретичні основи комплексонометрії.....	140
11.2. Індикатори комплексонометрії.....	141
11.3. Аналіз магнію і лужноземельних металів у розчині.....	143
12. Інструментальні методи аналізу	145
12.1. Електрохімічні методи аналізу.....	145
12.2. Оптичні методи аналізу.....	160
12.3. Хроматографічні методи аналізу.....	166
Словник термінів та визначень	186
Додатки	191
Додаток А. Якісні реакції катіонів.....	191
Додаток Б. Стандартні потенціали металічних і газових електродів.....	192
Додаток В. Розчинність і добуток розчинності деяких важкорозчинних речовин при кімнатній температурі.....	193
Додаток Г. Константи нестійкості деяких комплексів.....	194
Додаток Д. Константи дисоціації деяких слабких електролітів у водних розчинах.....	195
Додаток Е. Розчинність кислот, основ і солей у воді.....	196
Додаток Ж. Періодична таблиця Д.І. Менделєєва.....	197
Список рекомендованої література	198

ВСТУП

Аналітична хімія – це наука про методи визначення складу і структури хімічних систем (індивідуальних речовин, їх сумішей або будь-якого матеріалу). Склад речовин і матеріалів має якісну і кількісну характеристики, які можна виявити за допомогою методів аналітичної хімії – якісного та кількісного аналізу.

Аналітична хімія має велике наукове значення, саме за допомогою даних якісного та кількісного аналізу були сформульовані основні стехіометричні закони хімії, встановлені атомні маси елементів, хімічні формули простих та складних речовин.

Не менш важливе і практичне значення аналітичної хімії – це можливість здійснювати санітарний контроль за станом ґрунтів, водойм, повітря, продуктів харчування, питної води, проводити експертизу сировини та товарів на відповідність сертифікатам якості тощо.

Якісний аналіз дозволяє встановити, з яких хімічних елементів складається речовина, які йони, групи атомів або молекули входять до її складу. З якісного аналізу починають дослідження будь-якої невідомої або синтезованої речовини.

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

При виробництві продовольчих та непродовольчих товарів методики та методи якісного і кількісного аналізу застосовуються:

- ✓ для контролю якості сировини з метою оцінки її відповідності паспорту якості;
- ✓ для контролю якості виготовленої продукції, її відповідності ТУ або ДСТУ;
- ✓ для контролю санітарного стану підприємства тощо.

У сучасних лабораторіях все ширше застосовують фізичні та фізико-хімічні методи аналізу, які характеризуються достатньою точністю, чутливістю, відтворюваністю та швидкістю отримання результатів. Поряд з цим, у практиці контрольно-аналітичних і заводських лабораторій ще широко використовують класичні хімічні методи аналізу.

Вибираючи метод кількісного визначення, враховують необхідну точність результатів, швидкість виконання аналізу, а в разі масових визначень – доступність і вартість застосовуваних реактивів.

Частина I

ОСНОВИ ЯКІСНОГО ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

1. ЗАГАЛЬНІ ПОНЯТТЯ

1.1. Класифікація методів якісного аналізу

Якісний аналіз можна здійснювати або за допомогою хімічних реакцій, або використовуючи фізичні властивості складових речовини. Тому методи якісного аналізу поділяють на *хімічні*, *фізичні* та *фізико-хімічні*.

Хімічні – ґрунтуються на проведенні хімічних реакцій, які супроводжуються характерними зовнішніми ознаками – утворенням осаду, зміною кольору, появою запаху. Хімічний аналіз може проводитись як «мокрим» способом (реакції проводяться у розчині), так і «сухим» способом – пірохімічні реакції забарвлення полум'я (наприклад, йони K^+ забарвлюють полум'я у фіолетовий колір) або забарвлення «перлів» (на платиновій дротинці в полум'ї пальника стоплюють зразок речовини з бурою, при цьому утворюється кулька, так званий «перл», за її забарвленням виявляють йони, що містились у зразку речовини).

Фізичні – ґрунтуються на спостереженні різних фізичних властивостей досліджуваної речовини, так *спектральний метод* заснований на дослідженні спектру поглинання або випромінювання речовини, яку аналізують, *люмінесцентний метод* – на здатності речовини світитися в ультрафіолетовому випромінюванні. Ці методи не потребують проведення хімічних реакцій.

Фізико-хімічні (або інструментальні) – засновані на вимірюванні певних фізичних властивостей речовин (оптичної густини, сорбційних властивостей, питомої електропровідності) у процесі хімічної реакції, наприклад, *спектрофотометрія*, *кондуктометрія*, *хроматографія* та ін.

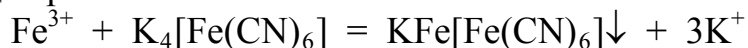
1.2. Методи проведення та вимоги до реакцій в якісному хімічному аналізі

Для хімічного аналізу можна брати більші або менші кількості речовин, що досліджуються. Залежно від цього розрізняють **макроаналіз** (макрометод) – використовується для аналізу 0,1–1 г речовини, такий аналіз виконується у пробірках, **напівмікроаналіз** (напівмікрометод) – використовується 0,01–0,1 г речовини, виконується у звичайних або мікропробірках, **мікроаналіз** (мікрометод) – використовується не більше 0,01 г речовини, такий аналіз можна виконувати краплинним способом на смужках фільтрувального паперу або годинниковому склі (можна виконувати аналіз на поставленій догори дном колбі або стакані). Оскільки зовнішній ефект реакції не залежить від кількості взятої речовини для дослідження, то в більшості випадків користуються напівмікрометодом. Іноді треба дослідити якісний і кількісний склад речовини при незначній її кількості. У таких випадках застосовують **ультрамикроаналіз**,

коли для аналізу беруть дуже малу кількість речовини, а зовнішній ефект реакції спостерігають під мікроскопом.

Хімічні реакції, які застосовуються в якісному хімічному аналізі повинні мати характерні зовнішні ознаки, тобто володіти так званим аналітичним ефектом. Реакції, які супроводжуються зовнішніми ознаками, називають **аналітичними** або **якісними**. Якісні реакції, за допомогою яких можна визначити певний йон або речовину, відрізнити цей йон чи речовину від інших, називають **індивідуальними** або **характерними**. Однак для виявлення певного йону за допомогою характерної для нього реакції, цей йон необхідно відокремити від інших йонів розчину, оскільки сторонні йони можуть заважати виявленню, утворюючи осад, забарвлення і маскуючи таким чином характерні зовнішні ознаки індивідуальної реакції на йон, який виявляють.

Є реакції, проведенню яких не заважають сторонні йони. Такі реакції називаються **специфічними**, але таких реакцій дуже мало. Наприклад, специфічною є характерна реакція на Fe^{3+} -йон – взаємодія з калій гексаціанофератом (II) у слабкокислому середовищі. При цьому утворюється темно-синій осад берлінської блакиті:



Реакції, які дають однаковий аналітичний ефект з декількома йонами називаються **вибірковими** або **селективними**. Наприклад, Cl^- -іони, утворюють білий осад з Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} -йонами. До селективних відносяться так звані групові реакції, які призначені для виявлення певної групи йонів.

До важливих умов, необхідних для виконання характерної реакції, також відносяться:

- ✓ кислотність середовища, наприклад, осад, які розчиняються в кислотах і лугах можна одержати лише в нейтральному середовищі;
- ✓ температура розчину;
- ✓ концентрація йону, достатня для виявлення його в розчині.

З останньою умовою пов'язана **чутливість** хімічної аналітичної реакції, адже чим меншу кількість речовини можна виявити за тією або іншою реакцією, тим вона чутливіша. Найменшу кількість речовини або йонів, яку можна виявити за допомогою тієї чи іншої реакції за певних умов, називають **відкриваємим мінімумом**. Ця величина є дуже малою і виражається у мікрограмах (мкг) і звичайно позначається грецькою літерою γ : $1\gamma = 1\text{мкг} = 10^{-6}\text{г}$. Чутливість реакції характеризують не лише абсолютною кількістю речовини, а й значенням концентрації йону або речовини в розчині.

Найменша концентрація речовини або йону в розчині, при якій їх ще можна виявити даною реакцією, називається **граничним розведенням**. Граничне розведення – відношення одиниці маси речовини або йонів (г) до об'єму розчинника (см^3).

Приклад. Приготовано 500 см^3 розчину, в якому міститься 1 г йонів, які виявляють. Встановлено, що при розведенні цього об'єму у 20 раз, в одній краплині об'ємом $0,02\text{ см}^3$ ще можна виявити шукані йони. Скільки буде складати граничне розведення та відкриваємий мінімум у цьому випадку?

Рішення: Граничне розведення $h = \frac{\text{Вага йону}}{\text{Об'єм води}} = \frac{1}{500 \cdot 20} = 1:10000$.

Після цього знаходимо відкриваний мінімум:

10 000 – 1 г
0,02 – x.

Звідси $x = 0,02: 10\,000 = 2 \cdot 10^{-6} \text{ г} = 2\gamma$.

Слід зазначити, що для багатьох якісних реакцій має значення кількість доданого реактиву. Переважно реактив додають у надлишку, але не надто великому, щоб в разі утворення утворений осаду він не розчинився.

1.3. Хімічні реактиви

Речовини, за допомогою яких виявляють йони, називають *реактивами*. Для правильності результатів якісного і кількісного аналізу дуже важливе значення має чистота реактивів. Виготовлення абсолютно чистих реактивів, які позбавлені сторонніх домішок, потребує затрат коштів та часу. Звичайно хімічні реактиви містять певну кількість сторонніх речовин, тому треба звертати увагу на сортність (кваліфікацію) реактиву. Залежно від ступеня очистки реактиви поділяються на *технічні (т.)*, *чисті (ч.)*, *чисті для аналізу (ч.д.а.)* і *хімічно чисті (х.ч.)*. Технічні реактиви не можна застосовувати для хімічного аналізу, бо вони мають відносно велику кількість домішок. У реактивах останніх трьох марок вміст домішок незначний. Для навчальних аналітичних визначень звичайно використовуються реактиви «чисті», у деяких випадках «ч.д.а.». Хімічно чисті реактиви застосовуються при відповідальних аналітичних визначеннях.

З хімічними реактивами високої чистоти треба дуже обережно поводитись, щоб не допустити забруднень реактиву, які можуть спричинити неправильні результати аналізу. Тверді хімічні реактиви не можна брати руками або папером, а слід застосовувати фарфорові або пластмасові шпателі чи ложки. Склянки з концентрованими кислотами не можна закривати корком, тому що пара кислот руйнує їх, а самі кислоти при цьому забруднюються.

На банках з реактивами повинні бути добре прикріплені спеціальні етикетки, на яких зазначається назва реактиву, його кваліфікація, концентрація, іноді максимально допустимий вміст сторонніх домішок у препараті.

1.4. Обладнання і техніка виконання якісного аналізу

Для проведення хімічних реакцій використовують спеціальний хімічний посуд: звичайні пробірки й пробірки для центрифуг, скляні палички, стакани й колби, годинникові скельця, промивалки, лійки для фільтрування тощо (рисунок 1.1).

Під час проведення аналітичних реакцій особливу увагу слід звертати на чистоту лабораторного посуду. Забруднення пробірки або колби певними хімічними речовинами може призвести до помилки при встановленні якісного складу досліджуваної проби. Хімічний посуд миють водопровідною водою із содою, користуючись йоржиком. Сильно забруднений посуд потрібно мити розчинами кислот, лугів, а також хромовою сумішшю (суміш 5–6 г калій дихромату і 200 см³ концентрованої сульфатної кислоти). Вимитий посуд

кілька разів споліскуюють водопровідною водою, споліскують внутрішні стінки дистильованою водою і ззовні насухо витирають рушником або залишають для висихання в перевернутому положенні.

Макрометодом усі хімічні реакції проводять у звичайних пробірках, куди наливають 1–2 см³ досліджуваного розчину і приблизно стільки ж реактивів, та спостерігають ефект реакції. Для фільтрування використовують звичайні лійки з фільтрувальним папером.



а



б



в



г



д



е

Рис. 1.1. Скляний посуд:

*а – звичайна пробірка; б – пробірка для центрифуги; в – хімічні склянки;
г – лійка; д – промивальниця; е – годинникове скло*

Для проведення аналізу *напівмікрометодом* беруть звичайні або центрифужні пробірки. Для виявлення окремих йонів у пробірку вносять 2–3 краплі досліджуваного розчину і таку саму кількість реактиву. Розчини вносять спеціальними капілярними піпетками місткістю 1–2 см³ з гумовими ковпачками на кінці, за допомогою якого можна легко відміряти потрібний невеликий об'єм.

У тонкому капілярі піпетки розчин швидко випаровується і сухі солі забивають капіляр. Тому після кожного використання піпетку слід добре промити водою, в неробочому стані піпетки найкраще зберігати в стакані з водою.

При виконанні аналізу напівмікрометодом тверді осадки відділяють від розчину центрифугуванням, використовуючи електричну центрифугу (рисунок 1.2).



Рис. 1.2. Центрифуга

Пробірку після проведення в ній реакції осадження вміщують у гніздо центрифуги. Рівень розчину в ній має бути на 6–8 мм нижче краю пробірки. У протилежне гніздо центрифуги для рівноваги обов'язково вміщують другу пробірку з водою, причому вага обох пробірок повинна бути приблизно однаковою. При порушенні цього правила центрифуга швидко псується. Тривалість центрифугування кристалічних осадків становить 1–2 хв. (при швидкості обертання 1000 об/хв.), аморфних – 2–3 хв. при швидкості обертання до 2000 об/хв. Швидкість обертання центрифуги нарощують або зменшують поступово, не допускають різких змін обертання, щоб не зіпсувати центрифугу.

Після центрифугування прозорий розчин (центрифугат) відділяють від осаду **декантацією** – простим зливанням в іншу пробірку. Можна відібрати розчин капілярною піпеткою.

Розчини в пробірках нагрівають на спеціальних водяних банях (рисунок 1.3).



Рис.1.3. Водяна баня

Водяну баню можна також використовувати для випарювання розчинів. Випарювання до сухого вигляду виконують у фарфоровій чашці

(рисунок 1.4, а), нагріваючи її в полум'ї газового пальника. Якщо суху речовину потрібно розтерти на порошок, для цього застосовують ступку з товкачиком (рисунок 1.4, б).

Для проведення *мікроаналізу* краплинним методом беруть краплю досліджуваного розчину, наносять її на клаптик фільтрувального паперу, годинникове скло або фарфорову пластинку із заглибленням і добавляють краплю реактиву, замість годинникового скла можна застосувати дно перевернутої догори склянки. При використанні фільтрувального паперу при проведенні кольорової характерної реакції краплинним методом, на папері з'явиться забарвлена пляма, навколо якої розміщена волога зона безбарвного розчину. Завдяки капілярно-адсорбційним властивостям фільтрувального паперу, ближче до центру забарвленої плями розміщуються найменш розчинні сполуки.



а



б

Рис. 1.4. Фарфоровий посуд:

а – фарфорова чашка; б – ступка з товкачиком

При проведенні реакцій осадження, слід приливати розчин осаджувача в певному надлишку. Щоб перевірити повноту осадження, після центрифугування до прозорого розчину над осадом добавляють ще кілька крапель осаджувача, якщо осадження відбулося повністю, розчин над осадом залишиться прозорим. Осад треба добре відмити від речовин, які містяться в розчині. Для цього основну частину розчину зливають, потім у пробірку наливають води або іншої промивної рідини і перемішують осад складною паличкою. Розчин знову центрифугують, після чого зливають промивну рідину. Описану операцію повторюють ще 2–3 рази. Часто до промивної рідини добавляють надлишок осаджувача. Так при промиванні сульфідів металів застосовують розчин амоній нітрату або амоній хлориду з добавкою амонію сульфідіду або насичений сірководнем.

1.5. Дробний і систематичний методи якісного аналізу

Якісне виявлення йонів у розчинах можна виконувати *дробним і систематичним* методами аналізу. *Дробний* метод полягає в тому, що кожний йон виявляють певними характерними реакціями в присутності всіх інших йонів. У дробному методі аналізу звичайно не дотримуються певної послідовності у виявленні окремих йонів. Наприклад, потрібно провести якісний аналіз розчину, в якому містяться катіони Купруму (II), Феруму (III) та Барію. Аналіз можна розпочати з виявлення йонів Купруму (II). Для цього на окрему пробу розчину діють надлишком розчину амоній гідроксиду. В

присутності катіонів Купруму (II) розчин забарвлюється в синій колір. При цьому катіони Феруму (III) та Барію не впливають на аналітичний ефект реакції. Для виявлення катіонів Феруму (III) на другу пробу розчину діють розчином амонію роданіду. Ознакою присутності Fe^{3+} є утворення феруму (III) роданіду червоного кольору. Йони Барію виявляють додаванням розчину сульфатної кислоти. Продуктом цієї реакції є білий нерозчинний осад барію сульфату.

Дробний аналіз не завжди можна виконати так просто. Коли треба проаналізувати складні суміші, спочатку відділяють сторонні йони, які заважають виявленню. Треба добре знати властивості всіх йонів, присутніх у розчині, і характер взаємодії їх з реактивом, що застосовується для виявлення даного йону. Часто не вдається знайти такі реактиви, які були б специфічними для одного йону і не реагували б з іншими з утворенням продуктів реакції із схожими властивостями. У такому разі застосовують систематичний метод аналізу.

Систематичний аналіз полягає в тому, що складну суміш йонів спочатку розділяють за допомогою групових реактивів на кілька окремих груп. Потім у межах кожної з цих груп виявляють окремі йони певними характерними реакціями. Розділяють йони на групи і виявляють їх у кожній групі в цілком певній послідовності. Розділення йонів на групи в систематичному ході аналізу застосовується тільки при виявленні катіонів. Аналіз суміші аніонів проводиться за іншою схемою, яка буде викладена далі.

Контрольні питання.

- 1. Що вивчає аналітична хімія, яка мета якісного та кількісного аналізу?*
- 2. Назвіть основні методи дослідження в якісному аналізі?*
- 3. Поясніть «мокрый» і «сухий» спосіб хімічного якісного аналізу.*
- 4. Як класифікуються методи якісного аналізу за величиною наважки та способом проведення?*
- 5. Які хімічні реакції називаються характерними або якісними?*
- 6. В чому особливість специфічних та селективних аналітичних реакцій?*
- 7. Що таке чутливість якісної реакції і чим вона характеризується?*
- 8. Що таке реактиви? Які кваліфікації реактивів існують?*
- 9. В чому відмінність техніки проведення якісного аналізу макрометодом, напівмікрометодом, мікрометодом?*
- 10. В чому суть дробного та систематичного методів аналізу?*

2. КЛАСИФІКАЦІЯ КАТІОНІВ НА АНАЛІТИЧНІ ГРУПИ. ЯКІСНІ РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ I-III АНАЛІТИЧНИХ ГРУП

2.1. Класифікація катіонів на аналітичні групи

Систематичний аналіз катіонів заснований на одній із аналітичних класифікацій (сульфідній, аміачно-фосфатній або кислотно-основній).

Сульфідна класифікація широко використовується на практиці, ґрунтується на неоднаковій розчинності карбонатів і сульфідів металів у воді й кислотах. Головний недолік аналізу катіонів із застосуванням цього методу є використання сірководню.

Аміачно-фосфатна класифікація ґрунтується на використанні різної розчинності фосфатів металів у воді, кислотах, лугах та водному розчині амоніаку.

Кислотно-основна класифікація ґрунтується на різній розчинності у воді хлоридів, сульфатів металів, а також на відмінності у властивості їхніх гідроксидів. Кислотно-основний метод аналізу, який базується на цій класифікації катіонів набув широкого застосування особливо в учбовому процесі, бо не потребує застосування сірководню.

За кислотно-основною класифікацією усі катіони поділяють на шість груп (таблиця 2.1).

Таблиця 2.1– Групи катіонів за кислотно-основною класифікацією

Група	I	II	III	IV	V	VI
Катіони	NH_4^+ , Na^+ , K^+	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn (IV) , As^{3+} , As(V)	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , Mn^{2+} , Sb^{3+} , Sb (V)	Cu^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}
Груповий реактив	Немає	HCl	H_2SO_4	NaOH	NaOH	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Склад і властивості осадів		MeCl, MeCl ₂ Не розчинний у кислотах і лугах	MeSO ₄ Не розчинний у кислотах і лугах	Me(OH) _n Розчинний у надлишку луку	Me(OH) _n Не розчинний у надлишку луку	Me(OH) _n Розчинний у надлишку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

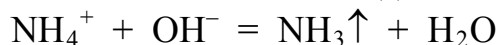
2.2. Якісні реакції на катіони першої аналітичної групи

До першої аналітичної групи катіонів відносяться Li^+ , Na^+ , K^+ і NH_4^+ -катіони. Груповий реактив для катіонів даної аналітичної групи відсутній. Хлориди, сульфати і гідроксиди цих катіонів розчиняються у воді. Тому,

кожний з наведених вище катіонів, виявляють за допомогою відповідних характерних реакцій.

Реакції NH_4^+ -іонів

1. Реакція з гідроксидами лужних металів. Луги (KOH, NaOH) при нагріванні із розчинами солей амонію виділяють амоніак:



Амоніак, що виділяється, можна виявити за запахом або відповідними хімічними реакціями. Червоний лакмусовий папір, змочений дистильованою водою, синіє у парі амоніаку, а при внесенні у газоподібний амоніак скляної палички, яка змочена концентрованою хлоридною кислотою, утворюється білий “дим” амоній хлориду:



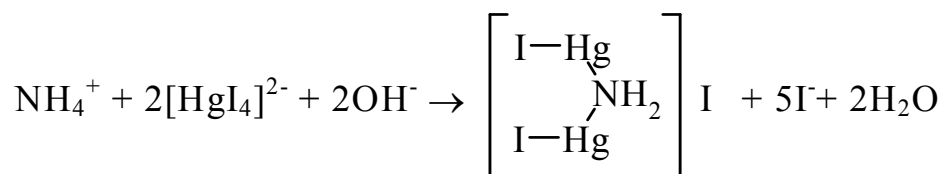
Чутливість реакції з лугами 0,01мкг і дозволяє виявити – NH_4^+ -йони за наявності усіх катіонів.

Виконання реакції. До 3–5 краплин досліджуваного розчину в пробірці додають 3–5 краплин розчину KOH чи NaOH ($C_H = 2,0$). До отвору пробірки підносять червоний лакмусовий папірець змочений водою і нагрівають пробірку. Спостерігають посиніння лакмусового папірця.



Рис. 2.1. Посиніння лакмусового папірця

2. Дія реактиву Несслера. Реактив Несслера – це суміш $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ з KOH. Він утворює з йонами амонію червоно-бурий осад або жовте забарвлення, якщо наявні сліди амонію:



Мінімум, який можна відкрити, 0,25 мкг. Заважають проведенню реакції йони Hg^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} (руйнують реактив), а також Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} (утворюють з OH^- -йонами забарвлені осад).

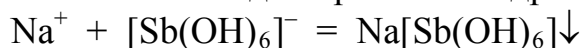
Виконання реакції. До 1–2 краплин розчину солі амонію добавляють 4 краплі реактиву Несслера і спостерігають утворення червоно-бурого осаду.

3. Дробний метод виявлення NH_4^+ -іонів. До 2–3см³ розчину, що аналізують, додають 2н. NaOH до сильнолужної реакції за універсальним індикаторним папером. При появі значного осаду гідроксидів, його вилучають центрифугуванням. Розчин зливають у іншу пробірку, закривають її фільтрувальним папером, змоченим реактивом Несслера, і нагрівають до

кипіння. Поява бурої плями свідчить про наявність амоніаку або солей амонію у розчині, який досліджують.

Реакції Na⁺-іонів

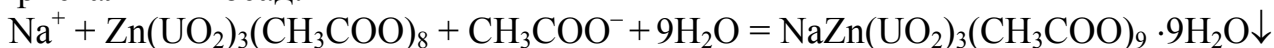
4. Реакція з калій гексагідроксостибіатом(V) K[Sb(OH)₆]. Калій гексагідроксостибіат(V) у нейтральному середовищі утворює з йонами Натрію білий кристалічний осад натрій гексагідроксостибіату(V):



Виконання реакції. До 4–5 крапель розчину солі Натрію додають стільки ж розчину K[Sb(OH)₆]. Реакцію виконують при охолодженні і потиранні скляною паличкою об стінки пробірки. При цьому випадає білий кристалічний осад. Реакцію проводять за рН = 7,0, оскільки у сильнолужному розчині осад не утворюється, а у кислому – випадає білий аморфний осад метастибіатної кислоти: $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6] + \text{H}^+ = \text{H}_3\text{SbO}_4 \rightarrow \text{HSbO}_3 \downarrow$

Заважають: Li⁺, NH₄⁺, Mg²⁺-іони. Мінімум, який можна відкрити, 0,8 мкг.

5. Реакція з цинк уранілацетатом Zn(UO₂)₃(CH₃COO)₈. Цинк уранілацетат утворює в розчині ацетатної кислоти з йонами Натрію жовтий кристалічний осад:



Заважають Li⁺-іони. Мінімум, який можна відкрити, 2,5 мкг.

Виконання реакції. До 4–5 крапель нейтрального розчину солі Натрію додають 5–6 крапель розчину реактиву, 5–6 крапель 2н. розчину ацетатної кислоти і потирають об стінки пробірки скляною паличкою, при охолодженні розчину в струмені води. Спостерігають випадання кристалічного зеленувато-жовтого осаду.

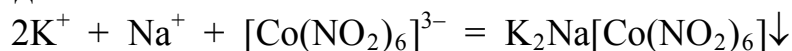
☞ При використанні Zn(UO₂)₃(CH₃COO)₈ для виявлення йонів Натрію дробним методом необхідно пам'ятати, що при наявності в розчині великої кількості йонів Калію, може випасти осад KCH₃COO · UO₂(CH₃COO)₂. В такому разі попередньо досліджуваний розчин необхідно розбавити водою у два три рази, добре перемішати, а потім виконувати реакцію на виявлення йону Натрію за допомогою цинк уранілацетату.

6. Реакція забарвлення полум'я леткими сполуками Натрію. Леткі сполуки Натрію забарвлюють полум'я пальника у характерний жовтий колір.

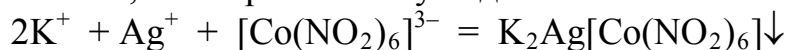
Виконання реакції. Платинову дротинку змочують розчином хлоридної кислоти і прожарюють у полум'ї, поки не зникне забарвлення. Цю операцію повторюють до тих пір, поки при внесенні дротинки полум'я не перестане забарвлюватись. Дослід виконують, вносячи крупинки солі на прожареній платиновій дротинці у полум'я пальника, спостерігають появу жовтого забарвлення, яке повинно зберігатися 25–30 с.

Реакції K⁺-іонів

7. Реакція з натрій гексанітрокобальтатом(III) Na₃[Co(NO₂)₆]. Na₃[Co(NO₂)₆] у нейтральному або оцтовокислому розчині утворює із солями Калію жовтий осад:



Чутливість реакції підвищується за наявності Ag⁺-іонів за рахунок утворення подвійної солі, менш розчинної у воді:

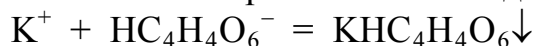


При застосуванні Na₃[Co(NO₂)₆] для виявлення йону Калію необхідно додержуватись наступних умов:

- ☞ досліджуваний розчин повинен бути нейтральним або оцтовокислим;
- ☞ у розчині не повинні міститись йони NH₄⁺.

Виконання реакції. Реакцію можна виконати у пробірці або на крапельній пластинці, додаючи до 3–4 крапель розчину (нейтрального або оцтовокислого) солі Калію і стільки ж крапель реактиву, при цьому утворюється жовтий осад. Якщо осад не утворився одразу, потрібно дати суміші трохи постояти.

8. Реакція з натрій гідрогентартратом NaHC₄H₄O₆. NaHC₄H₄O₆ утворює з йонами Калію білий кристалічний осад калій гідрогентартрату:



Чутливість реакції 50 мкг. Заважають NH₄⁺ і катіони d-елементів, які попередньо вилучають.

При застосуванні NaHC₄H₄O₆ для виявлення йону Калію треба додержуватись наступних умов:

- ☞ досліджуваний розчин повинен бути нейтральним або оцтовокислим;
- ☞ концентрація йонів K⁺ у розчині повинна бути досить високою;
- ☞ реакцію слід проводити в холодному розчині.

Виконання реакції. Додайте у пробірку 3–5 крапель розчину солі Калію (рН= 7,0) і 3–4 краплі розчину натрій гідрогентартрату (Сн=1), потріть скляною паличкою об стінки пробірки, при цьому випадає білий кристалічний осад.

9. Реакція забарвлення полум'я леткими сполуками Калію. Леткі сполуки калію забарвлюють полум'я пальника у фіолетовий колір.

Виконання реакції. Платинову дротинку змочують розчином хлоридної кислоти і прожарюють у полум'ї, поки не зникне забарвлення. Цю операцію повторюють до тих пір, поки при внесенні дротинки полум'я не перестане забарвлюватись. Чисту розжарену дротинку вміщують у досліджувану речовину і вносять у полум'я. У присутності Калію полум'я забарвлюється у блідофіолетовий колір. За наявності солей натрію він маскується жовтим кольором, тому полум'я розглядають через кобальтове синє скло, яке не пропускає жовте проміння.

При дослідженні розчинів на вміст у них Калію реакція забарвлення полум'я вдається краще, якщо вушко платинової дротинки до внесення у полум'я кілька разів змочити у досліджуваному розчині і обережно висушити.

2.3. Аналіз суміші йонів амонію, Натрію та Калію

Суміш катіонів першої аналітичної групи аналізують за систематичним або дробним методом, залежно від того присутні чи ні йони NH_4^+ в досліджуваному розчині, а також від наявності асортименту розглянутих вище реактивів.

Вибір способу аналізу залежить від складу досліджуваного розчину. Щоб вибрати найбільш зручний варіант аналізу, слід проробити наступні досліди:

- ☞ перевірити реакцію середовища суміші. Якщо розчин має лужну реакцію (лакмус синіє) і не пахне амоніаком, то орієнтовно можна вважати, що йонів NH_4^+ в розчині немає. Якщо розчин кислий, то таких висновків зробити неможна;
- ☞ в окремій пробі розчину виявити йон NH_4^+ (з лугом при нагріванні, реакція 1);
- ☞ за допомогою реакцій забарвлення полум'я (реакції 6, 9) проробити попередні досліди на вміст йонів Натрію та Калію у досліджуваному розчині.

Попередні досліди є орієнтовними, але якщо в розчині немає солей амонію, аналіз можна виконати дробним методом, якщо амоній присутній в розчині, застосовують тільки систематичний спосіб аналізу.

Систематичний спосіб аналізу полягає в тому, що досліджуваний йон виявляють лише після відокремлення йону, який заважає, тобто додержуються певної послідовності.

Тому, приступаючи до систематичного аналізу суміші катіонів I групи, **спочатку необхідно виявити йон NH_4^+** . Йон NH_4^+ виявляють в окремій пробі досліджуваного розчину реакцією 1 з лугами або 2 з реактивом Несслера. Висновки аналізу вважаються надійними лише тоді, коли однозначні результати здобуті не менше як двома способами. Особливо такі перевірки потрібні, коли ознаки спостережень не досить певні. **Якщо солі амонію виявлені, їх потрібно відокремити (видалити)**, інакше вони будуть заважати виявленню в досліджуваному розчині йонів Калію та Натрію характерними реакціями (див. реакції 4,7,8).

Видалення солей амонію. Солі амонію видаляють, користуючись їх леткістю при прожарюванні. Для цього розчин, що досліджують, наливають у фарфорову чашку, випаровують досуха і залишок прожарюють, поки повністю припиниться виділення білого диму. Щоб перевірити повноту видалення NH_4^+ , до 3-5 краплин реактиву Несслера додають крупинку сухого залишку. Якщо випадає червоно-бурий осад, або розчин забарвлюється в червоно-бурий колір, продовжують прожарювати сухий залишок. Тільки **переконавшись, що йон NH_4^+ повністю видалено** (відсутнє забарвлення при виконанні реакції Несслера), чашку охолоджують, додають 1 см³ води і **в окремих пробах**

виявляють інші катіони I групи. Для цього з фарфорової чашку відбирають 3–5 крапель рідини і виявляють йон Натрію реакцією 4 з $K[Sb(OH)_6]$ або 5 з $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$ (див. вище), далі в іншу пробірку з чашки відбирають 3–5 крапель розчину і виявляють йони Калію реакціями 7 з $Na_3[Co(NO_2)_6]$ або 8 з $NaHC_4H_4O_6$.

2.4. Якісні реакції на катіони II аналітичної групи

До II аналітичної групи (таблиця 2.1) входять йони Ag^+ , Hg_2^{2+} і Pb^{2+} . Груповий реактив – хлоридна кислота. Вона утворює з катіонами II групи, хлориди, які нерозчинні у воді й кислотах. Однак розчинність цих хлоридів у воді залежить від температури. При температурі $100\text{ }^\circ\text{C}$ розчинність $PbCl_2$ збільшується в 3 рази, тоді як розчинність інших хлоридів практично не змінюється. При систематичному аналізі, таку особливість використовують, щоб відокремити катіони Pb^{2+} від Ag^+ та Hg_2^{2+} .

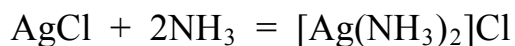
Реакції Ag^+ -іонів

10. Реакція з хлоридною (соляною) кислотою HCl і розчинними хлоридами. Соляна кислота і розчинні хлориди утворюють з йонами Ag^+ білий сирнистий осад аргентум хлориду:

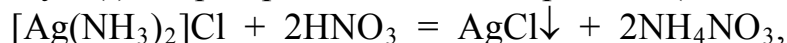


Рис. 2.1. Осад $AgCl$

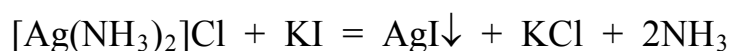
$AgCl$ чорніє на світлі внаслідок часткового відновлення Ag^+ до Ag^0 . Осад не розчиняється у розведених сульфатній та нітратній кислотах, легко розчиняється у розчині амоніаку (амоній гідроксиду), амоній карбонату, натрій тіосульфату. Реакція розчинення осаду в розчині амоніаку відбувається за рівнянням:



Діамінаргентум (I) хлорид розкладається нітратною (азотною) кислотою:



а з розчином калій йодиду утворює жовтий осад:



Розчинність $AgCl$ в розчині амоніаку з утворенням комплексної сполуки $[Ag(NH_3)_2]Cl$ і руйнуванням цього комплексу при дії на нього нітратною кислотою, внаслідок чого випадає аргентум хлорид, використовується в аналізі для відокремлення і виявлення йону Ag^+ .

Виконання реакції. До 2–3 крапель досліджуваного розчину добавляють 2–3 краплини розведеної HCl і прозору рідину над осадом зливають. Після цього додають краплинами концентрованого розчину амоніаку до появи запаху, прозорий аміачний розчин зливають і підкислюють його розчином нітратної кислоти (Сн=2). У присутності срібла виникає біла каламуть або випадає осад.

11. Реакція з калій хроматом K_2CrO_4 . K_2CrO_4 утворює з йонами Ag^+ цеглисто-червоний осад, розчинний у HNO_3 і розчині NH_3 , погано розчинний в оцтовій кислоті:

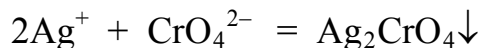


Рис. 2.2. Цеглисто-червоний осад Ag_2CrO_4

Реакцію йона Ag^+ з калій хроматом використовують для виявлення йонів Аргентуму краплинним методом.

Виконання реакції. 2–3 краплі досліджуваного розчину наносять на фільтрувальний папір, додають 1–2 краплі 2н. оцтової кислоти і краплину розчину K_2CrO_4 . В присутності йона Ag^+ утворюється осад або пляма цеглисто-червоного кольору.

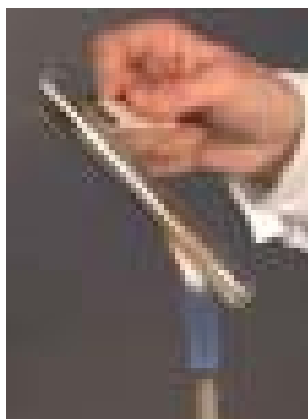
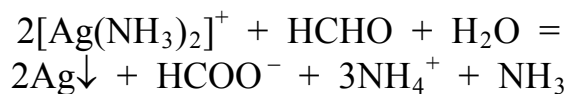


Рис. 2.3. Реакція «срібного дзеркала»

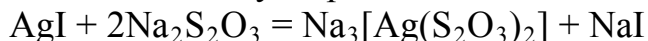
12. Реакція «срібного дзеркала». При наявності відновника, наприклад, формальдегіду йони Аргентуму відновлюються до металічного срібла:



Виконання реакції. У чисту пробірку додайте 3–5 крапель розчину, що містить Ag^+ -іони, і стільки ж крапель розчину концентрованого амоніаку та декілька крапель розчину формальдегіду. Нагрівають пробірку на водяній бані. На стінках пробірки спостерігають блискучі поволоки металічного срібла (рисунок 2.3).

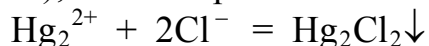
13. Реакція з калій йодидом. Солі йодидної кислоти утворюють з йонами Ag^+ світло-жовтий осад аргентум йодиду, не розчинний в кислотах і у розчині амоніаку (на відміну від $AgCl$): $Ag^+ + I^- = AgI \downarrow$.

Виконання реакції. До 4–5 крапель досліджуваного розчину добавляють такий самий об'єм розчину калій йодиду. До утвореного осаду добавляють надлишок розчину натрій тіосульфату і перемішують. Спостерігають розчинення осаду, що пояснюється утворенням комплексної сполуки:



Реакції Hg_2^{2+} -іонів

14. Реакція з хлоридною кислотою та хлоридами. Хлоридна кислота і її розчинні солі з йонами Hg_2^{2+} утворюють білий осад гідраргірум (I) хлориду (каломель), який не розчиняється в розведеній нітратній кислоті:



Осад чорніє на світлі внаслідок реакції розкладу:

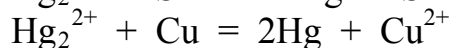
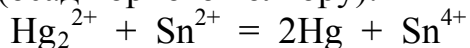


З розчинами амоніаку гідраргірум (I) хлорид утворює осад, який чорніє внаслідок виділення металічної ртуті:



Виконання реакції. Додайте у пробірку 3–5 крапель досліджуваного розчину, додайте стільки ж розчину HCl ($\text{Cн}=2$). Суміш центрифугують і розчин зливають. Потім на білий осад, що залишився в пробірці, діють амоніаком. В присутності Hg_2^{2+} осад чорніє.

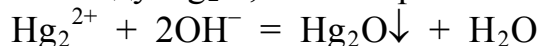
15. Реакція з відновниками. Hg_2^{2+} -йони відновлюються SnCl_2 або Cu до металічної ртуті (осад чорного кольору):



Виконання реакції. Реакції можна виконати краплинним методом:

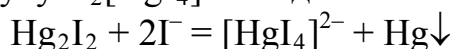
- 1) розчин солі гідраргірум (I) наносять на блискучу мідну монету або пластину, через 2–3 хв. вона покривається сірим шаром амальгами міді і після змивання та протирання шматочком вовни стає блискучою;
- 2) на смужку фільтрувального паперу наносять краплину досліджуваного розчину і краплину станум (II) хлориду. Почорніння плями свідчить про присутність ртуті.

16. Реакція з лугами. Реакція з NaOH , KOH супроводжується утворенням чорного осаду Hg_2O , який не розчиняється у надлишку лугу:



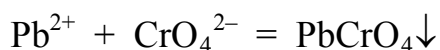
17. Реакція з йодидами. Калій йодид утворює з йонами Hg_2^{2+} зеленуватий осад: $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{I}^- = \text{Hg}_2\text{I}_2\downarrow$

Осад Hg_2I_2 розчиняється в надлишку калій йодиду, утворюючи розчинну комплексну сполуку $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ та виділяючи при цьому металічну ртуть:



Реакції Pb^{2+} -іонів

18. Реакція з калій хроматом K_2CrO_4 . Хромат калію K_2CrO_4 осаджує йон Pb^{2+} у вигляді плюмбум хромату жовтого кольору:



Осад PbCrO_4 добре розчиняється в їдких лугах, погано розчиняється у розведеній нітратній кислоті і не розчиняється у ацетатній (оцтовій) кислоті (на відміну від інших хроматів). З розчинів PbSO_4 в ацетаті амонію калій хромат практично повністю осаджує свинець у вигляді PbCrO_4 .

Виявленню Pb^{2+} -йона реакцією з калій хроматом заважають Ba^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Sr^{2+} , Ag^+ , тому що утворюють з хромат-іонами забарвлені осад.

Виконання реакції. До 3–5 крапель досліджуваного розчину додають стільки ж 2н. сульфатної кислоти, осад, що утворився, обробляють амоній ацетатом. Якщо осад розчинився не повністю, розчин центрифугують і прозору рідину зливають в іншу пробірку. До цієї рідини додають кілька краплин калій хромату, в присутності йонів Pb^{2+} випадає жовтий осад PbCrO_4 .

19. Реакція з калій йодидом KI. Калій йодид з йонами Pb^{2+} утворює жовтий осад плюмбум йодиду: $\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^- = \text{PbI}_2 \downarrow$.

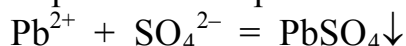
Осад розчиняється в гарячій воді, після охолодження PbI_2 знову випадає в осад у вигляді золотистих кристаликів. Ця реакція «золотистого дощу» характерна для йонів Pb^{2+} і нею користуються для виявлення Pb^{2+} (рисунок 2.4).



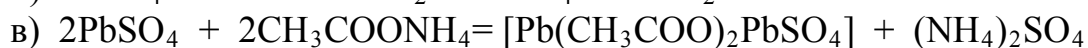
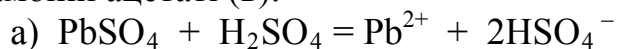
Рис. 2.4. Реакція Pb^{2+} з KI – реакція «золотого дощу»

Виконання реакції. До 3–5 краплин досліджуваного розчину добавляють 2–3 краплини KI. Випадає жовтий осад. У пробірку додають 1–2 см³ дистильованої води. Суміш кип'ятять. Якщо осад розчинився не повністю, розчин центрифугують і прозору рідину зливають в іншу пробірку. Після охолодження з розчину в присутності йонів Pb^{2+} випадає осад у вигляді блискучих золотих кристаликів.

20. Реакція з сульфатною кислотою або сульфатами. Розведена сульфатна кислота і розчинні сульфати осаджують йон Pb^{2+} у вигляді білого осаду PbSO_4 , який практично не розчиняється в розведеній сульфатній кислоті:

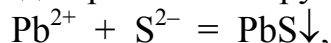


Осад розчиняється у концентрованій сульфатній кислоті (а), їдких лугах (б) і амоній ацетаті (в):

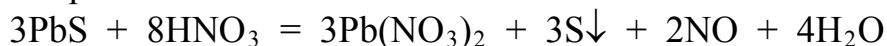


Виконання реакції. До 3–4 крапель розчинної солі Pb^{2+} додайте 2 н. розчин сульфатної кислоти або будь-якого SO_4^{2-} -іону, утворюється білий осад

21. Реакція з натрій сульфідом Na_2S . Натрій сульфід осаджує із розчину солі Pb^{2+} осад чорного кольору:



який не розчиняється у розбавлених мінеральних кислотах і їдких лугах, а розчиняється тільки у розбавленій HNO_3 при нагріванні з виділенням елементарної сірки:



2.5. Систематичний аналіз суміші катіонів II аналітичної групи

☞ **Осадження катіонів другої аналітичної групи.** У пробірку вносять 3–5 cm^3 розчину, який аналізують, нагрівають до кипіння і додають краплинами при перемішуванні 1–2 cm^3 розчину HCl з $C_{\text{H}}=2,0$. Потім суміш знову нагрівають (але не кип'ятять), охолоджують, центрифугують і перевіряють на повноту осаження (не відокремлюючи осад від розчину). Після цього відокремлюють осад від розчину. В осаді (**осад 1**), що утворився, містяться хлориди AgCl , Hg_2Cl_2 та PbCl_2 .

☞ **Відокремлення PbCl_2 від AgCl та Hg_2Cl_2 .** До осаду 1 додають 1–2 cm^3 гарячої води, старанно перемішують, нагрівають до кипіння і швидко центрифугують. PbCl_2 переходить у центрифугат – розчин над осадом, (**розчин 1**), а AgCl і Hg_2Cl_2 залишаються в осаді (**осад 2**).

☞ **Виявлення йонів Pb^{2+} .** У центрифугаті виявляють наявність Pb^{2+} -іонів в одній пробі за допомогою розчину KI (див. реакцію 19), в іншій – за допомогою K_2CrO_4 (реакція 18).

☞ **Відокремлення аргентум хлориду і виявлення йонів Hg_2^{2+} .** Якщо в центрифугаті встановлено наявність йонів Pb^{2+} , тоді осад 2 промивають 2–3 рази гарячою водою (видалення залишку PbCl_2), якщо Pb^{2+} не виявлені, то осад не промивають. Після чого до осаду додають 0,5 cm^3 концентрованого розчину амоніаку і старанно перемішують. Якщо присутні Hg_2^{2+} -йони, то осад набуває чорного забарвлення. Суміш центрифугують. В осаді (**осад 3**) міститься $[\text{HgNH}_2]\text{Cl}$ і Hg (осад 3 далі не досліджують). AgCl при цьому переходить у центрифугат (**розчин 2**) у вигляді $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.

☞ **Виявлення йонів Ag^+ .** До розчину 2 додають розчин нітратної кислоти ($C_{\text{H}}=2$) до кислої реакції і старанно перемішують. У присутності йонів Ag^+ випадає білий осад або з'являється каламуть.

2.6. Якісні реакції на катіони III аналітичної групи

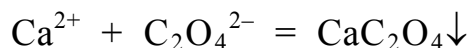
Третя аналітична група включає Ca^{2+} , Ba^{2+} та Sr^{2+} -іони. Груповий реактив – сульфатна (сірчана) кислота, осаджує катіони цієї групи у вигляді сульфатів CaSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 .

Більшість сполук катіонів III аналітичної групи незабарвлені (забарвлені хромати, дихромати, манганати, перманганати і гексанітрокобальтати(III)), малорозчинні у воді (сульфати, карбонати, фосфати), відносно стійкі до

окисників і відновників. Сульфати катіонів III групи не розчинні у кислотах та лугах.

Реакції Ca^{2+} -іонів

22. Реакція з амоній оксалатом $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Амоній оксалат утворює з йонами Ca^{2+} білий кристалічний осад кальцій оксалату:

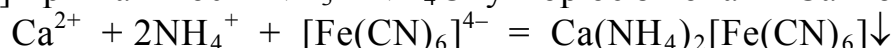


Реакцію проводять при $\text{pH}=6-6,5$. Осад CaC_2O_4 нерозчинний в оцтовій кислоті (на відміну від оксалатів барію і стронцію) і у розчині амоніаку, розчиняється у сильних мінеральних кислотах.

Заважають проведенню реакції Sr^{2+} , Ba^{2+} -йони, які попередньо необхідно вилучити.

Виконання реакції. До 3–5 крапель розчину солі Ca^{2+} додайте стільки ж крапель розчину амоній оксалату. Випадає білий кристалічний осад, досліджують його розчинність у хлоридній, нітратній, а також ацетатній кислотах.

23. Реакція з калій гексаціанофератом(II). Калій гексаціаноферат(II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при наявності NH_3 і NH_4Cl утворює з йонами Ca^{2+} білий осад:

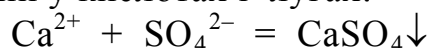


Реакцію проводять при кип'ятінні. Чутливість реакції 25 мкг. Заважають катіони d-елементів, які осаджуються реактивом.

☝ Реакція дає можливість виявити йони Ca^{2+} у присутності Sr^{2+} -іонів.

Виконання реакції. До 3–5 крапель розчину солі Кальцію добавляють таку саму кількість розчину NH_4Cl , концентрованого розчину амоніаку до сильного запаху і 5–7 крапель насиченого розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Суміш нагрівають до кипіння. При цьому випадає білий кристалічний осад $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, який не розчиняється в оцтовій кислоті. Йони Ba^{2+} при значній концентрації можуть утворити аналогічний осад, тому йони Барію попередньо необхідно відокремити.

24. Реакція з сульфатною кислотою та розчинними сульфатами. Сульфат-іони SO_4^{2-} осаджують йони Ca^{2+} з концентрованих розчинів солей Кальцію, утворюючи білий осад CaSO_4 , малорозчинний у воді і нерозчинний у кислотах і лугах:



Повноту осадження збільшують, додаючи до суміші рівну кількість етилового спирту.

☝ На відміну від іонів Sr^{2+} та Ba^{2+} , гіпсова вода (насичений розчин CaSO_4) з розчинами солей кальцію осаду не утворює.

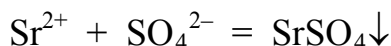
25. Реакція з натрій гідрогенфосфатом Na_2HPO_4 та амоній карбонатом $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Ca^{2+} -йони можна виявити реакцією з Na_2HPO_4 (утворюється білий осад кальцій гідрогенфосфату (CaHPO_4), реакцією з $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (утворюється білий осад CaCO_3). В обох випадках осади, що утворилися розчиняються в мінеральних кислотах та ацетатній кислоті.

26. Забарвлення полум'я. Леткі солі кальцію забарвлюють безбарвне полум'я пальника у цегляно-червоний колір.

Виконання реакції. Чисту платинову дротину змочують досліджуваним розчином і вносять в безбарвне полум'я, в присутності Кальцію полум'я забарвлюється у цегляно-червоний колір. Цьому випробуванню заважають йони Стронцію, бо забарвлюють полум'я у карміново-червоний колір.

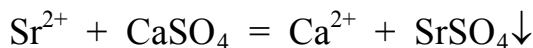
Реакції Sr^{2+} -іонів

27. Реакція з сульфатною кислотою та розчинними сульфатами. Сульфат-іони утворюють з Sr^{2+} -іонами білий осад, нерозчинний у кислотах і лугах:



Виконання реакції. У пробірку вносять 2–3 краплі розчину солі Стронцію, додають стільки ж розбавленого розчину сульфатної кислоти і спостерігають утворення білого осаду.

28. Реакція з гіпсовою водою (насичений розчин CaSO_4). Гіпсова вода з Sr^{2+} -іонами утворює осад SrSO_4 (на відміну від Ca^{2+} , що не дає осаду з реагентом):



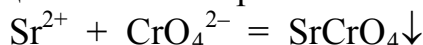
($\text{ДР}_{\text{SrSO}_4} = 5,3 \cdot 10^{-7}$; $\text{ДР}_{\text{CaSO}_4} = 2,3 \cdot 10^{-5}$).

Виконання реакції. До 6–7 крапель розчину солі Стронцію додають 10 крапель гіпсової води, суміш кип'ятять упродовж 1–2 хв. і залишають на 5–6 хв. для охолодження. Спостерігають за появою білого дрібнокристалічного осаду.

29. Реакції Sr^{2+} -іонів з $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ та Na_2HPO_4 . Sr^{2+} -іони можна виявити:

- ✓ реакцією з $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ – утворюється білий осад SrC_2O_4 , який погано розчиняється в ацетатній кислоті і легко в мінеральних кислотах;
- ✓ реакцією з $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (реакцію проводять при додаванні амоній гідроксиду в такій же кількості, як і амоній карбонату) – утворюється білий осад SrCO_3 , який розчиняється в мінеральних кислотах, крім сульфатної, та в ацетатній кислоті;
- ✓ реакцією з Na_2HPO_4 – утворюється білий осад стронцій гідрогенфосфату, SrHPO_4 , який розчиняється в мінеральних та ацетатній кислотах.

30. Реакція з калій хроматом. Калій хромат K_2CrO_4 утворює з концентрованими розчинами солей Стронцію жовтий осад SrCrO_4 , який розчиняються в ацетатній і мінеральних кислотах:

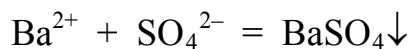


31. Забарвлення полум'я. За наявності солей Стронцію полум'я пальника забарвлюється у карміново-червоний колір.

Виконання реакції. Платинову дротину, попередньо прожарену у полум'ї пальника, занурюють спочатку в розчин хлоридної кислоти, потім змочують її досліджуваним розчином і вносять у безбарвне полум'я, спостерігають характерне забарвлення полум'я.

Реакції Ва²⁺-іонів

32. Реакція з розбавленою сульфатною кислотою та розчинними сульфатами. Сульфат-іони утворюють з Ва²⁺-іонами білий осад, який практично не розчиняється у воді, розбавлених кислотах і лугах:

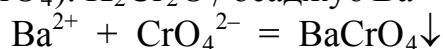


Чутливість реакції з сульфат-іонами 10 мкг.

Виявленню йонів Ва²⁺ заважають Са²⁺ і Sr²⁺-йони.

Виконання реакції. У пробірки вносять 2–3 краплі розчину солі Барію, додають стільки ж розбавленого розчину сульфатної кислоти і спостерігають випадання осаду.

33. Реакція з калій хроматом К₂CrO₄ або дихроматом К₂Cr₂O₇. Солі хроматної кислоти утворюють з Ва²⁺-іонами жовтий кристалічний осад ВаCrO₄, розчинний у мінеральних кислотах і не розчинний в ацетатній кислоті (на відміну від і SrCrO₄). К₂Cr₂O₇ осаджує Ва²⁺-іони також у вигляді ВаCrO₄:



☞ Реакція з К₂Cr₂O₇ в присутності СН₃COONa специфічна для Ва²⁺-іонів і дозволяє виявити його за наявності Са²⁺ і Sr²⁺-іонів, а також застосовується для відокремлення Ва²⁺-іонів від Са²⁺ та Sr²⁺.

Виконання реакції. До 3–5 краплин досліджуваного розчину додають таку саму кількість краплин розчину К₂Cr₂O₇ і старанно перемішують. Потім додають розчин СН₃COONa з (Сн=2) поки оранжевий колір розчину над осадом не зміниться на жовтий. В присутності солей Барію випадає жовтий осад.



Рис. 2.5. Осад Барій хромату

☞ При виявленні Ва²⁺-іонів за допомогою К₂CrO₄, щоб запобігти утворенню SrCrO₄, реакцію слід проводити в присутності ацетатної кислоти.

34. Реакції Ва²⁺-іонів з (NH₄)₂C₂O₄, (NH₄)₂CO₃ та Na₂HPO₄. Ва²⁺-іонів можна виявити:

- ✓ реакцією з (NH₄)₂C₂O₄ – утворюється білий осад ВаC₂O₄, який розчиняється в хлоридній і нітратній кислотах, а також в ацетатній кислоті при кип'ятінні;
- ✓ реакцією з (NH₄)₂CO₃ (реакцію проводять при додаванні амоній гідроксиду в такій же кількості, як і амоній карбонату) – утворюється білий осад

BaCO₃, який розчиняється в мінеральних кислотах, крім сульфатної, та в ацетатній кислоті;

- ✓ реакцією з Na₂HPO₄ – утворюється білий осад стронцій гідрогенфосфату, BaHPO₄, який розчиняється в мінеральних та ацетатній кислотах.

35. Забарвлення полум'я. За наявності солей Барію полум'я пальника забарвлюється у жовто-зелений колір.

Виконання реакції. Летку сіль Барію на кінчику прожареної платинової дротини вносять у полум'я пальника і спостерігають характерне забарвлення полум'я. Якщо сіль Барію не летка (наприклад, барій сульфат), то її змочують концентрованою хлоридною кислотою, потім платиновою дротиною вносять невелику кількість змоченої речовини у безбарвне полум'я і спостерігають характерне забарвлення.

2.7. Систематичний хід аналізу суміші катіонів III аналітичної групи

☞ **Осадження катіонів у вигляді сульфатів.** У пробірку вносять 2–3 см³ досліджуваного розчину, 1 см³ етанолу і додають розчин H₂SO₄ (См=1) до припинення виділення осаду. Дають осаду відстоятися і перевіряють на повноту осадження – при додаванні до розчину над осадом кілька крапель сульфатної кислоти, розчин не повинен мутніти. Відокремлюють осад (**осад 1**, CaSO₃, SrSO₃, BaSO₃) від розчину центрифугуванням.

☞ **Перетворення сульфатів катіонів III групи на карбонати.** Сульфати катіонів III групи практично не розчинні в кислотах і лугах, тому їх переводять у карбонати. Для цього до отриманого осаду 1 додають розчин Na₂CO₃ нагрівають рідину і після нагрівання зливають з осаду, додають знову до осаду розчин Na₂CO₃ і нагрівають. Цю операцію повторюють кілька разів. У результаті реакції утворюється осад (**осад 2**) карбонатів CaCO₃, SrCO₃, BaCO₃, який відокремлюють центрифугуванням.

☞ **Переводять осад 2 в розчин.** До отриманого осаду 2, додають велику кількість нагрітої ацетатної кислоти (Сн=2). Розчин (**розчин 1**) містить Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺-іони, його досліджують далі.

☞ **Виявлення йонів Ba²⁺.** До 2–3 крапель розчину 1 додають 3–4 краплі розчину K₂CrO₄ і нагрівають суміш до кипіння. В присутності йонів Барію утворюється жовтий осад або каламуть. При відсутності осаду у розчині 1 виявляють Стронцій (див. нижче). Якщо осад утворився, то з розчину 1 спочатку відокремлюють Барій.

☞ **Відокремлення Барію.** До всього розчину 1 добавляють краплями розчин K₂Cr₂O₇ (Сн=2) доти, доки рідина над осадом не забарвиться в оранжевий колір, що свідчить про наявність надлишку реактиву. Суміш нагрівають до кипіння, осад, що утворився, відокремлюють центрифугуванням і викидають. Розчин над осадом (**розчин 2**) досліджують на наявність Ca²⁺ і Sr²⁺-іонів.

☞ **Виявлення Sr²⁺-іонів.** До 3–4 крапель розчину 2 добавляють таку саму кількість насиченого розчину CaSO₄ і нагрівають. У присутності Sr²⁺-іонів

через певний час випадає осад або утворюється каламуть SrSO_4 . Якщо каламуті немає, суміші дають постояти 10 хв. Тільки після цього можна робити висновки про відсутність йонів Стронцію. У такому разі приступають до виявлення у розчині 2 йонів Ca^{2+} .

☞ Якщо при додаванні гіпсової води каламуть утворилась відразу (без нагрівання), то це свідчить про неповне відокремлення йонів Барію. Тоді знову осаджують Ba^{2+} калій хроматом.

☞ **Відокремлення Sr^{2+} -іонів.** До розчину 2 додають надлишок розчину $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ і нагрівають протягом 5–10 хв., а потім центрифугують. При цьому йони Стронцію осаджуються у вигляді SrSO_4 , а йони Кальцію залишаються в розчині (**розчин 3**).

☞ **Виявлення Ca^{2+} -іонів.** Частина розчину 3 підкислюють оцтовою кислотою і додають до нього розчин $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Поява білого осаду свідчить про наявність Ca^{2+} -іонів у розчині. Ca^{2+} -іони можна виявити також за реакцією 23 з калій гексаціанофератом(II).

2.8. Систематичний хід аналізу суміші катіонів I – III аналітичних груп

Таблиця 2.2 – Схема систематичного аналізу катіонів I-III аналітичних груп

☞ В окремій пробі досліджуваного розчину виявляють катіон NH_4^+ нагріванням з розчином NaOH (див. реакцію 1).	
☞ До $1,5 \text{ cm}^3$ розчину, який досліджують, додають такий самий об'єм розчину HCl з $C_{\text{H}}=10$, центрифугують, відокремлюють осад (осад 1) від розчину (розчин 1) декантацією. Зберігають і розчин 1, і осад 1 для аналізу. Якщо при додаванні розчину HCl осад не випав, то можна зробити висновок, що катіонів Ag^+ , Hg_2^{2+} і, можливо, йонів Pb^{2+} у досліджуваному розчині немає.	
☞ Осад 1 (AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2) промивають 0,5% розчином HCl і аналізують відповідно до систематичного ходу аналізу катіонів II аналітичної групи, починаючи з операції відокремлення PbCl_2 (див. вище).	☞ Розчин 1 містить катіони Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ та залишки Pb^{2+} -іонів. До $2-3 \text{ cm}^3$ розчину 1 додають 1 cm^3 етанолу і сульфатну кислоту H_2SO_4 ($C_{\text{H}}=2$) до припинення утворення осаду (осад 2). Дають відстоятись і центрифугують, а потім декантують розчин над осадом в окрему пробірку (розчин 2).
☞ Осад 2 (BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , PbSO_4) обробляють гарячим 30% розчином $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (при цьому PbSO_4 розчиняється з утворенням $(\text{NH}_4)_2[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4]$), а BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 залишаються в осаді (осад 3), в розчині над осадом містяться йони Pb^{2+} . Розчин відділяють від осаду декантацією і далі не аналізують.	☞ Розчин 2 містить K^+ , Na^+ , NH_4^+ та домішки Ca^{2+} , Ba^{2+} та Sr^{2+} . Спочатку від розчину 2 відокремлюють домішки Ca^{2+} , Ba^{2+} та Sr^{2+} . Для цього до всього розчину додають декілька крапель $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ і $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, нагрівають, центрифугують і відокремлюють осад від розчину (розчин 3) та викидають.

☞ **Осад 3** BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 аналізують відповідно до систематичного ходу аналізу катіонів III аналітичної групи (див. вище), починаючи з операції перетворення сульфатів катіонів III групи на карбонати.

☞ **Розчин 3** аналізують відповідно до систематичного ходу аналізу катіонів I аналітичної групи.

Контрольні питання.

1. Які існують класифікації катіонів на аналітичні групи та на чому вони базуються?
2. Складіть схему систематичного ходу аналізу NH_4^+ -катіона за наявності Ag^+ - і Ca^{2+} -іонів. Чи заважають Ag^+ - і Ca^{2+} -йони виявленню NH_4^+ -іонів реактивом Несслера? Да / Ні? Чому?
3. Складіть схему систематичного ходу аналізу K^+ -катіона за наявності Hg_2^{2+} - і Sr^{2+} -іонів. Яке значення рН повинен мати розчин при виявленні K^+ -іонів реактивом натрій гексанітрокобальтатом (III)? Чому?
4. Складіть схему систематичного ходу аналізу Na^+ -катіона за наявності Pb^{2+} - і Ca^{2+} -іонів. Чи заважають Pb^{2+} - і Ca^{2+} -іони виявленню Na^+ -катіона реакцією забарвлення полум'я пальника?
5. Складіть схему систематичного ходу аналізу NH_4^+ -катіона за наявності Pb^{2+} - і Ba^{2+} -іонів. Чи заважають дані катіони виявленню NH_4^+ -іонів при дії на суміш сильних лугів (NaOH , KOH)?
6. Складіть схему систематичного ходу аналізу Hg_2^{2+} -катіона за наявності K^+ - і Ba^{2+} -іонів. У вигляді яких солей: KCl і BaCl_2 чи KNO_3 і $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ потрібно взяти K^+ - і Ba^{2+} -катіони для аналізу цієї суміші? Чому?
7. Складіть схему систематичного ходу аналізу Ca^{2+} -катіона за наявності NH_4^+ - і Pb^{2+} -іонів. Чи заважають дані катіони виявленню Ca^{2+} -іонів при дії на суміш реактивом калій гексаціаноферата (II)?
8. Складіть схему систематичного ходу аналізу Ag^+ -катіона за наявності NH_4^+ - і Sr^{2+} -іонів. За допомогою якого реактиву можна вилучити осад аргентум (I) хромату від осаду стронцій хромату?
9. Складіть схему систематичного ходу аналізу Pb^{2+} -катіона за наявності K^+ - і Sr^{2+} -іонів. У якому випадку розчин містить осад, якщо змішати: а) KNO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ і $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; б) KCl , SrCl_2 і $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$? Чому?
10. Складіть схему систематичного ходу аналізу Ba^{2+} -катіона за наявності Na^+ - і Hg_2^{2+} -іонів. У якому випадку розчин містить осад, якщо змішати: а) Na_2SO_4 , $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ і BaCl_2 ; б) NaOH , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ і $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$? Чому?

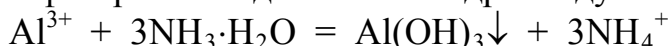
3. ЯКІСНІ РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ IV-VI АНАЛІТИЧНИХ ГРУП

До четвертої аналітичної групи належать йони Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , $\text{Sn}(\text{IV})$, As^{3+} , $\text{As}(\text{V})$. Груповим реактивом на йони IV аналітичної групи є NaOH , який осаджує всі перелічені йони у вигляді гідроксидів з вираженими амфотерними властивостям, тобто розчинних у кислотах і надлишку лугу.

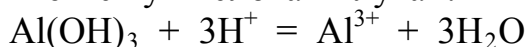
3.1. Якісні реакції катіонів IV аналітичної групи

Реакції Al^{3+} -іонів

36. Реакція з амоній гідроксидом (розчином амоніаку) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (NH_4OH). Водний розчин амоній гідроксиду осаджує з розчинів солей Алюмінію білий амфотерний осад алюміній гідроксиду:

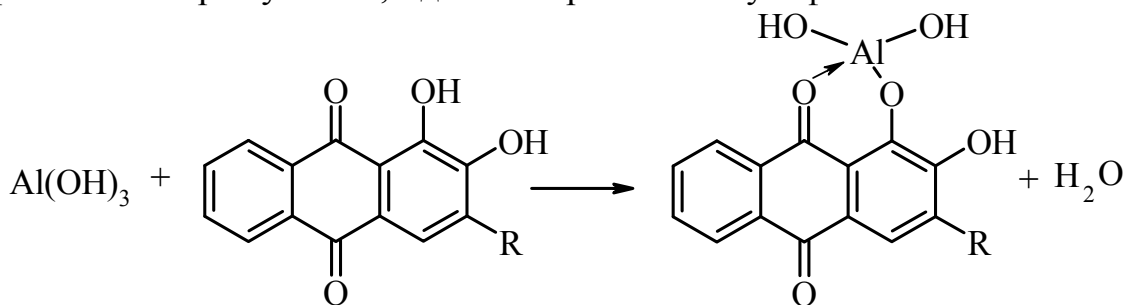


Осад розчиняється у кислотах і лугах:



Виконання реакції. У пробірку додають 3–4 краплі розчину солі Алюмінію і 5–6 крапель розчину амоній гідроксиду з $\text{C}_\text{H} = 6,0$, суміш нагрівають. Випадає білий осад. До однієї частини осаду додають розчин хлоридної кислоти до іншої – розчин лугу. Спостерігають розчинення осаду в обох випадках.

37. Реакція з алізарином. Алізарин з Al^{3+} -іонами утворює комплексну сполуку $\text{Al}(\text{OH})_2[\text{C}_{14}\text{O}_3\text{H}_6(\text{OH})]$ червоного кольору, яка не розчиняється в оцтовій кислоті. Ця сполука називається “алюмінієвим лаком”. Алізарин малорозчинний у воді, тому на практиці використовують алізариновий червоний – натрієву сіль 1,2-діоксіантрахінон-3 сульфокислоти:



де $\text{R} = -\text{SO}_3\text{Na}$

Заважають Fe^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} -іони (також утворюють забарвлені осад).

Виконання реакції. До 3–5 крапель розчину, що аналізують, додають розчин NaOH з $\text{C}_\text{H} = 2,0$ до сильнолужної реакції. Якщо випадає осад (присутні Fe^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} -іони), його відокремлюють центрифугуванням і до прозорого розчину додають 2–4 краплі 0,2 %-ного розчину алізарину (з’являється фіолетове забарвлення), потім додають краплями розчин CH_3COOH з $\text{C}_\text{H} = 2$ поки не зникне фіолетове забарвлення. При наявності алюмінію (залежно від його концентрації) розчин забарвлюється в оранжево-рожевий колір або випадає червоний осад (рисунк 3.1).



Рис. 3.1. Утворення «алюмінієвого лаку»

Цю реакцію можна виконувати краплинним методом. Для цього на смужку фільтрувального паперу наносять 1 краплю розчину $K_4[Fe(CN)_6]$ і в центрі утвореної плями вміщують 1 краплю досліджуваного розчину. При цьому усі катіони III і IV аналітичних груп, крім Al^{3+} , осаджуються у вигляді гексаціанофератів і залишаються в центрі плями, тоді як Al^{3+} -йони по капілярах переміщуються на периферію плями. Після цього обробляють пляму амоніаком



Рис. 3.2. Реакція Al^{3+} з алізарином

(тримають папір над отвором склянки з концентрованим розчином амоніаку) і змочують зовнішню зону плями розчином алізарину. Потім знову обробляють пляму газоподібним амоніаком. Після цього папір висушують і зовнішню зону плями змочують розчином CH_3COOH з $C_H=1$. За наявності Al^{3+} -іонів з'являється рожеве кільце (рисунок 3.2).

38. Реакція з кобальт динітратом

$Co(NO_3)_2$. Кобальт динітрат при прожарюванні з солями Алюмінію утворює кобальт алюмінат синього кольору, який називають «тенаровою синню»:

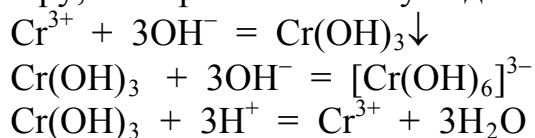


Виконання реакції. У фарфорову чашку вносять 3–4 краплі розчину солі Алюмінію, додають таку саму кількість розчину кобальт нітрату. Суміш випаровують і прожарюють до виділення газів. Спостерігають утворення кобальт алюмінату синього кольору.

Заважають Zn^{2+} -іони, утворюючи зелену сполуку.

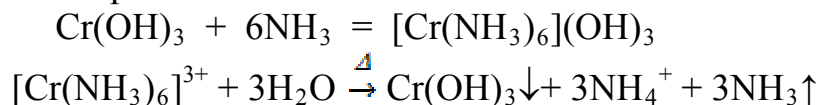
Реакції Cr^{3+} -іонів

39. Реакція з лугами. Гідроксиди лужних металів осаджують $Cr(OH)_3$ сіро-зеленого кольору, який розчиняється у надлишку лугів і в кислотах:



Виконання реакції. До 4–5 крапель розчину солі Хрому(III) краплями добавляють розчин лугу до утворення осаду. Утворений осад ділять на дві частини і досліджують його розчинність у надлишку реактиву та в хлоридній кислоті.

40. Реакція з розчином амоніаку. Розчини амоніаку осаджують $\text{Cr}(\text{OH})_3$, який не розчиняється у солях амонію, але трохи розчиняється у надлишку розчину амоніаку з утворенням комплексного аміаку фіолетового кольору, який розкладається при кип'ятінні :



41. Окиснення Cr^{3+} до CrO_4^{2-} у лужному середовищі. Найчастіше Cr^{3+} окиснюють у лужному середовищі гідроген пероксидом H_2O_2 або натрій пероксидом Na_2O_2 . Реакція відбувається за рівнянням:



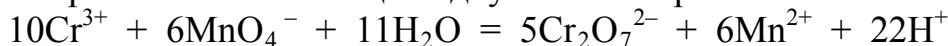
Виконання реакції. До 3–5 краплин досліджуваного розчину додають лугу $\text{C}_\text{H} = 2$ до розчинення осаду $\text{Cr}(\text{OH})_3$, 5–7 краплин 3% розчину H_2O_2 або кристалик Na_2O_2 . Суміш нагрівають. Розчин забарвлюється в жовтий колір.

Якщо після охолодження утворений розчин підкислити нітратною кислотою до появи оранжевого забарвлення, а потім додати 6–8 крапель діетилового етеру і 2–3 краплі 3% розчину H_2O_2 , то H_2O_2 окиснить хромат-іони до пероксиду CrO_5 синього кольору:



Шар етеру при струшуванні забарвлюється в синій колір.

42. Окиснення Cr^{3+} до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ у кислому середовищі. Найчастіше Cr^{3+} окиснюють у кислому середовищі калій перманганатом. Для проведення реакції використовують сульфатну або нітратну кислоти, бо хлоридна кислота окиснюється перманганатом. Реакція відбувається за рівнянням:



Виконання реакції. До 3–5 краплин досліджуваного розчину додають 3–5 крапель сульфатної кислоти з $\text{C}_\text{H} = 2$, 1 см³ розчину KMnO_4 з $\text{C}_\text{H} = 0,1$ і нагрівають суміш 4–5 хв. За наявності Cr^{3+} -іонів розчин забарвлюється в оранжевий колір. Після охолодження до суміші додають 2–3 краплі H_2O_2 , 0,5 см³ етеру або амілового спирту і збовтують. Шар етеру або амілового спирту забарвлюється в синій колір (рисунок 3.3):



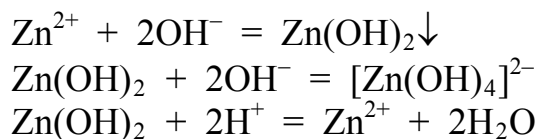
Реакція чутлива – 2,5 мкг і специфічна.



Рис. 3.3. Шар етеру забарвлений пероксидом CrO_5 у синій колір

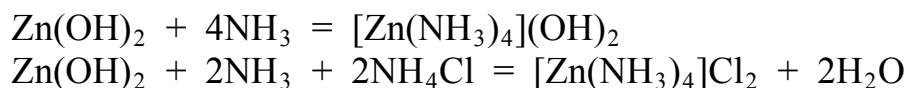
Реакції Zn²⁺-іонів

43. Реакція з лугами. Гідроксиди лужних металів осаджують із водних розчинів солей Цинку осад Zn(OH)₂ білого кольору, розчинний у надлишку реактиву і кислотах:

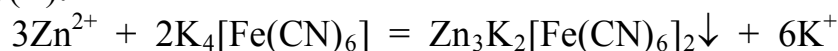


Виконання реакції. До 4–5 крапель розчину солі Цинку краплями додають розчин лугу до утворення осаду. Утворений осад ділять на дві частини і досліджують його розчинність у надлишку реактиву та в хлоридній кислоті.

44. Реакція з розчином амоніаку. Розчин амоніаку утворює з катіоном Zn²⁺ осад гідроксиду, який розчиняється у надлишку розчину амоніаку, а також в солях амонію:



45. Реакція з жовтою кров'яною сіллю K₄[Fe(CN)₆]. Жовта кров'яна сіль за наявності солей Цинку утворює білий осад калій цинк гексаціаноферату(II):

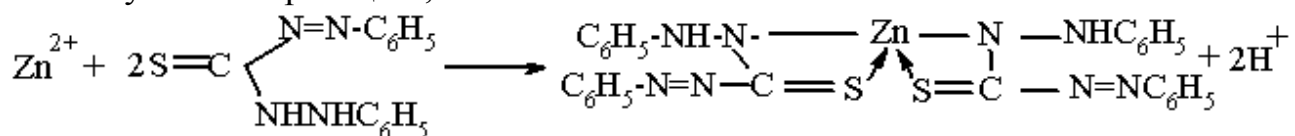


Реакція дозволяє відрізнити катіон Al³⁺ від Zn²⁺, присутність іонів Cr³⁺ не впливає на перебіг реакції.

Виконання реакції. До 4–5 крапель розчину солі Цинку додають таку саму кількість реактиву K₄[Fe(CN)₆], перемішують і нагрівають суміш до кипіння, при цьому утворюється білий осад, який не розчиняється в кислотах, але розчиняється в їдких лугах.

46. Реакція з дитизоном. При додаванні хлороформного розчину дитизону до водного розчину солі цинку (pH > 7) утворюється цинк дитизонат, який забарвлює хлороформний шар у червоний колір.

Чутливість реакції 0,025 мкг.



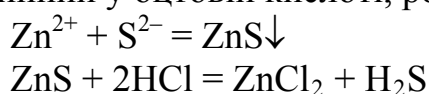
Виконання реакції. У пробірку вносять 4–5 крапель досліджуваного розчину, додають 1 см³ ацетатного буфера (суміш рівних об'ємів розчинів ацетатної кислоти Сн = 2 і натрію ацетату Сн = 2), 1–2 см³ 10% розчину дитизону в хлороформі і збовтують суміш протягом 0,5–1 хв. Хлороформний шар забарвлюється в малиново-червоний колір. На відміну від аналогічних дитизонатів інших елементів, дитизонат цинку забарвлює в лужному середовищі не лише органічний шар хлороформу, а й водний шар (рисунок 3.4).



Рис.3.4. Хлороформний шар забарвлений дитизонатом цинку у малиново-червоний колір

47. Реакція з натрій сульфідом Na_2S або амоній сульфідом $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Натрій сульфід осаджує із водних розчинів солей цинку білий осад цинк сульфід, нерозчинний у оцтовій кислоті, розчинний у розведеній HCl :



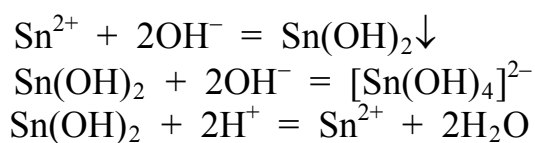
Виконання реакції. До 4-5 крапель розчину солі Цинку краплями добавляють таку саму кількість розчину натрій сульфідів або амоній сульфідів до утворення осаду. Утворений осад ділять на дві частини і досліджують його розчинність у хлоридній та ацетатній кислотах.

☞ ZnS на відміну від сульфідів Стануму та Арсену не утворює тіосолів при взаємодії з амоній полісульфідом та на відміну від сульфідів Арсену розчиняється у концентрованій хлоридній кислоті.

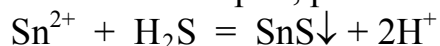
Реакції Sn^{2+} -іонів

Станум утворює два ряди сполук, у яких має ступінь окиснення +2 і +4. Розчини солей Станума незабарвлені (безколіорові).

48. Реакція з лугами. Гідроксиди лужних металів осаджують із розчинів солей Стануму(II) білий осад, розчинний у надлишку лугу і в кислотах:

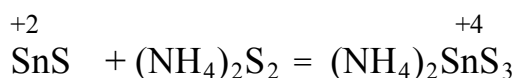


49. Реакція з гідрогенсульфідом (сірководнем) H_2S . При пропусканні H_2S через розчини солей Стануму(II), які підкислені хлоридною кислотою з $\text{Sn}=2$, утворюється темно-бурий осад SnS основного характеру, нерозчинний у лугах і сульфідах амонію та натрію, розчинний в $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$:

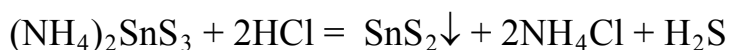


☞ SnS не розчиняється в розчинах сульфідів лужних металів і амонію, чим відрізняється від сульфідів Арсену.

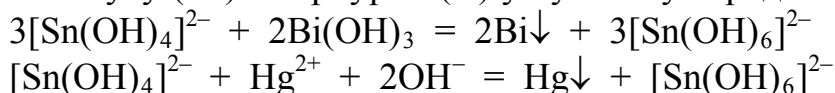
SnS легко окиснюється зокрема амоній полісульфідом, з утворенням тіосолей:



Тіосолі розкладаються мінеральними кислотами:



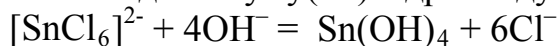
50. Реакції відновлення. Солі Стануму(II) – сильні відновники, відновлюють солі бісмуту (III) і ртуть (II) у лужному середовищі:



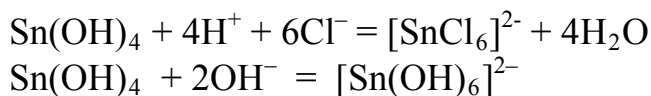
Утворюються чорні осади Bi і Hg.

Реакції Станума (IV) іонів

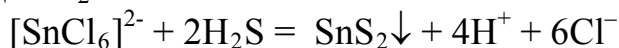
51. Реакція з їдкими лугами. Їдкі луки утворюють з йонами Стануму (IV) білий драглистий осад Стануму(IV) гідроксиду:



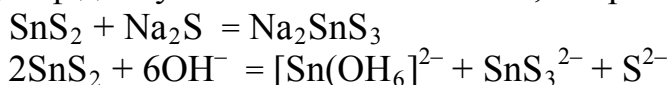
Осад розчиняється у концентрованій хлоридній кислоті та в надлишку луку:



52. Реакція з гідрогенсульфідом H_2S . При пропусканні H_2S через розчини солей Стануму(IV), які підкислені хлоридною кислотою з $\text{Cn}=2$, утворюється осад SnS_2 :



Осад розчиняється в концентрованій хлоридній кислоті, лугах, розчинах сульфідів і полісульфідів лужних металів і амонію, наприклад:

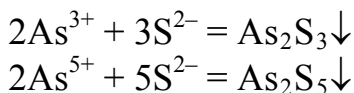


☞ На відміну від сульфідів Арсену, SnS_2 не розчиняється у $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

53. Реакція з купферомом $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{ONH}_4$. Реактив утворює зі Станум (IV) у кислому середовищі малорозчинний осад. За допомогою цього реактиву можна кількісно осадити і вилучити Станум (IV) від більшості інших елементів.

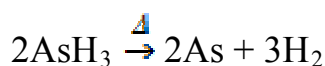
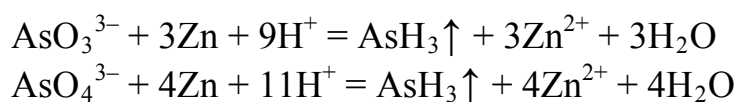
Реакції As(III) та As(V)

54. Реакція з сульфідами. У сильнокислому середовищі сільфіди при взаємодії з солями Арсену утворюють жовті осади сульфідів Арсену, які розчиняються в розчинах сульфідів лужних металів і амонію з утворенням тіосолей, а також у $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ та лугах, але не розчиняються у концентрованій хлоридній кислоті:



Виконання реакції. До 4–5 крапель розчину, що містить солі As(III) або As(V), додають 2-3 краплі розчину хлоридної кислоти ($\text{Cn}=2$) і пропускають у розчин сірководень. Спостерігають утворення жовтого осаду.

55. Реакція Марша. Атомарний водень, що утворюється при взаємодії цинку з сульфатною кислотою, відновлює сполуки As(III) та As(V) до арсину AsH_3 . Утворений газ легко розкладається з утворенням миш'яку, який виявляють за допомогою аргентум нітрату:



Реакція високочутлива і дає змогу виявити навіть незначні кількості сполук Арсену.

Виконання реакції. У пробірку вносять 2–3 см³ сульфатної кислоти, додають кілька кусочків металічного цинку та 3–4 краплі досліджуваного розчину. У верхню частину пробірки вставляють ватний тампон, просочений розчином плюмбум ацетату (для того, щоб зв'язати можливі домішки сірководню). Отвір пробірки накривають фільтрувальним папером, змоченим розчином AgNO₃. За наявності в розчині сполук арсену на фільтрувальному папері з'являється бура або чорна пляма Ag₃AsO₃ або Ag₃AsO₄. Дослід проводять у витяжній шафі.

3.2. Систематичний аналіз суміші катіонів IV аналітичної групи

☞ **Дія групового реактиву.** До 2–3 см³ розчину, що містить катіони IV аналітичної групи, додають розчин луку (Сн=2) до повного розчинення гідроксидів і утворення гідросокомплексів Na[Al(OH)₄], Na₃[Cr(OH)₆], Na₂[Zn(OH)₄], Na₂[Sn(OH)₄], Na₂[Sn(OH)₆]. Додають такий самий об'єм Н₂О₂

і нагрівають суміш на водяній бані до повного виділення газу. При цьому [Cr(OH)₆]³⁻ окиснюється до CrO₄²⁻, [Sn(OH)₄]²⁻ – до SnO₃²⁻, а йони As(III) та As(V) містяться у розчині у вигляді AsO₄²⁻.

☞ **Відокремлення катіонів Алюмінію.** До утвореного розчину додають при перемішуванні кристалічний NH₄Cl до появи запаху амоніаку і суміш нагрівають. Утворюється осад (**осад 1**) Al(OH)₃, який відокремлюють центрифугуванням від розчину (**розчин 1**).

☞ **Виявлення катіонів Алюмінію.** Осад 1 розчиняють у концентрованому розчині амоніаку і виявляють катіон Al³⁺ реакцією 37 (з алізарином).

☞ **Виявлення йонів Хрому.** Розчин 1 може містити CrO₄²⁻, [Zn(NH₃)₄]²⁺, SnO₃²⁻ та AsO₄²⁻-іони. Якщо розчин 1 забарвлений у жовтий колір, це вказує на наявність у ньому йонів CrO₄²⁻. У сумнівному випадку виконують контрольну реакцію. Для цього в пробірку вносять 5 крапель розбавленого розчину сульфатної кислоти, 2–3 краплі Н₂О₂, приблизно 1 см³ етеру і 3-4 краплі розчину 1. Суміш ретельно перемішують. Забарвлення верхнього шару в синій колір підтверджує наявність у досліджуваному розчині йонів CrO₄²⁻.

☞ **Виявлення йонів Арсену.** У окремій пробі розчину 1 виявляють Арсен реакцією 55 (реакція Марша).

☞ **Виявлення йонів Цинку та Стануму.** До розчину 1 краплями додають хлоридну кислоту до утворення осаду, а потім далі до його розчинення. Відбирають дві окремі проби. В одній пробі виявляють катіони Цинку реакцією 46 з дитизоном, в іншій – катіон Стануму (IV) реакцією 53 з купфероном.

3.3. Якісні реакції на катіони V аналітичної групи

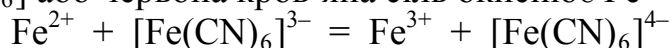
До п'ятої аналітичної групи входять катіони Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , Mn^{2+} , Sb^{3+} , Sb (V). Розглянемо якісні реакції тільки перших чотирьох катіонів, що продиктовано потребами досліджень в контрольно-аналітичних та біохімічних лабораторіях. Груповим реактивом на йони V аналітичної групи є сильні основи (NaOH, KOH), які осаджують всі перелічені йони у вигляді гідроксидів добре розчинних в кислотах, але нерозчинні у воді, амоніаку і лугах.

Реакції Fe^{2+} -іонів

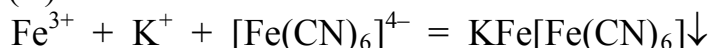
56. Реакція з калій гексаціанофератом(III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

☞ Реакція специфічна на йон Fe^{2+} .

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ або червона кров'яна сіль окиснює Fe^{2+} в Fe^{3+} :



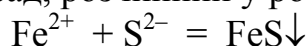
Fe^{3+} -іони, які утворюються при цьому, взаємодіють з аніоном гексаціаноферату(II):



Сполука $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ носить тривіальну назву «турнбулева синь». Реакція проводиться у кислому середовищі (pH=2,0). Чутливість реакції – 0,05 мкг.

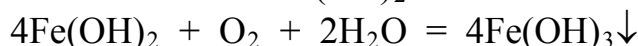
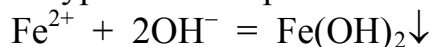
Виконання реакції. У пробірку додають 2–3 краплі розчину солі Феруму(II), 2–3 краплі 2н. хлоридної кислоти (для призупинення гідролізу) і 2–3 краплі розчину $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Миттєво утворюється осад «турнбулевої сині».

57. Реакція з амоній сульфідом $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Амоній сульфід утворює з Fe^{2+} -іонами чорний осад, розчинний у розведених мінеральних кислотах:



Виконання реакції. До 3-4 крапель солі Феруму(II) добавляють 2–3 краплі розчину реактиву. Приливають невелику кількість 2н. хлоридної кислоти і спостерігають розчинення осаду.

58. Реакція з лугами. Гідроксиди лужних металів осаджують зелений осад $\text{Fe}(\text{OH})_2$, який буріє на повітрі:



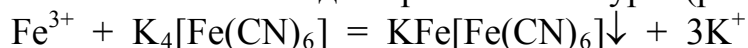
Виконання реакції. До 3–4 крапель солі Феруму(II) додають таку саму кількість 2н. розчину натрій гідроксиду. Частина отриманого осаду відливають в іншу пробірку і спостерігають за зміною забарвлення. До другої частини осаду додають 2н. хлоридної кислоти і спостерігають його розчинення.

Реакції Fe^{3+} -іонів

59. Реакція з калій гексаціанофератом(II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

☞ Реакція специфічна на йон Fe^{3+} .

Калій гексаціаноферат(II) або жовта кров'яна сіль у слабкокислому середовищі утворює темно-синій осад «берлінської лазурі» (рисунок 3.5):



Реакція специфічна і чутлива (0,05 мкг); граничне розведення – 1:1000000.



Рис.3.5. Осад «берлінської лазурі»

Виконання реакції. На смужку фільтрувального паперу нанесіть краплину досліджуваного розчину, краплину розчину HCl (Сн=2) і краплину розчину $K_4[Fe(CN)_6]$. В присутності солей Феруму(III) утворюється синя пляма.

60. Реакція з тіоціанатом NH_4SCN (KSCN).

☞ Реакція специфічна на йон Fe^{3+} .

Калій (амоній) тіоціанат (роданід) при взаємодії з йонами Fe^{3+} у кислому середовищі утворює ряд розчинних комплексів забарвлених у криваво-червоний колір. Склад комплексу, що утворюється, непостійний, залежить від концентрації Fe^{3+} і роданід-іонів, може коливатися від $[Fe(SCN)]^{2+}$ до $[Fe(SCN)]_6^{3-}$.



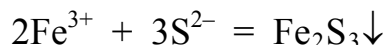
Рис. 3.6. Реакція Fe^{3+} з тіоціанатом NH_4SCN

Чутливість реакції – 0,25 мкг. Заважають PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , F^- , NO_2^- -іони.

Виконання реакції. Додайте у пробірку 3–4 краплі розчину солі Fe^{3+} , 2–3 краплі 2н. хлоридної кислоти і 3–5 крапель розчину NH_4SCN (KSCN). З'являється криваво-червоне забарвлення (рисунок 3.6).

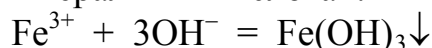
61. Реакція з амоній сульфідом $(NH_4)_2S$.

Амоній сульфід осаджує із розчинів солей Fe^{3+} осад чорного кольору, розчинний у мінеральних кислотах:

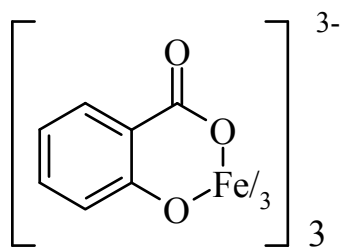


Виконання реакції. До 3–4 крапель розчину солі Fe^{3+} добавляють 2–3 краплі розчину амоній сульфиду. Приливають трохи хлоридної кислоти і спостерігають розчинення осаду.

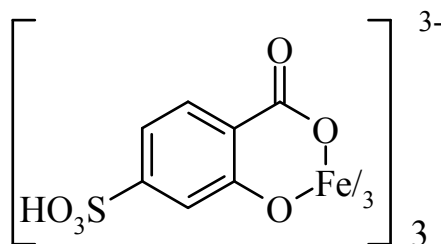
62. Реакція з лугами. Гідроксиди лужних металів осаджують із розчинів солей Fe^{3+} бурий осад, нерозчинний за звичайних умов у надлишку реагенту, але добре розчинний в мінеральних кислотах:



63. Реакція з саліциловою кислотою. Сульфосаліцилова кислота у кислому середовищі і саліцилова кислота при наявності амоніаку утворюють з Fe^{3+} -іонами комплекси червоно-фіолетового і жовтого кольору відповідно:



Ферум (III) саліцилат



Ферум (III) сульфосаліцилат

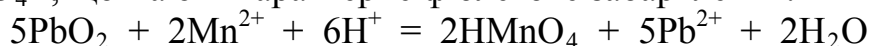
Чутливість реакції 5-10 мкг.

Виконання реакції. До 2–3 крапель солі Феруму(III) додають кілька крапель розчину амоній гідроксиду і стільки ж розчину саліцилової кислоти. Якщо реактивом є сульфосаліцилова кислота, то попередньо до розчину додають 2–3 краплі 2н. хлоридної кислоти. Спостерігають забарвлення розчину відповідно в жовтий або червоний колір.

Реакції Mn^{2+} -іонів

64. Реакція з сильним окисником PbO_2 або Pb_3O_4 .

У результаті дії сильних окисників катіони Mn^{2+} перетворюються на аніони MnO_4^- , що мають характерне фіолетове забарвлення:



Реакція характерна, дозволяє виявити Mn^{2+} при наявності деяких інших катіонів. Заважають відновники (хлориди, броміди, йодиди).

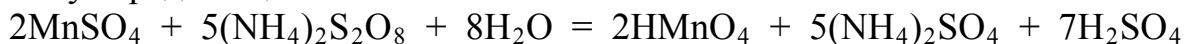
☞ У досліджуваному розчині повинна бути незначна кількість Mn^{2+} , інакше утвориться бурий осад.

Виконання реакції. У пробірку вміщують трохи PbO_2 або Pb_3O_4 і доливають 1 см³ концентрованої нітратної кислоти. Суміш обережно нагрівають до кипіння, весь час обережно струшуючи пробірку. Додають у пробірку 1–2 краплі досліджуваного розчину (не треба брати для виконання реакції розчин манган хлориду) і знову нагрівають до кипіння. Після охолодження додають 5–7 крапель дистильованої води і центрифугують. Забарвлення рідини над осадом у малиново-червоний колір свідчить про наявність Мангану.

☞ Замість PbO_2 можна використати сильний окисник KMnO_4 при цьому у присутності йонів Mn^{2+} утвориться бурий осад оксиду MnO_2 .

65. Реакція з сильним окисником $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

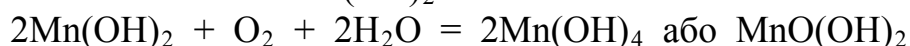
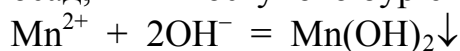
Амоній пероксодисульфат $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ окиснює Mn^{2+} -іон у MnO_4^- -іон у кислому середовищі:



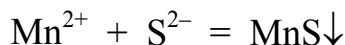
Виконання реакції. У пробірку вміщують 2–3 кристалики $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ додають $0,5 \text{ см}^3$ нітратної кислоти ($\text{Сн}=2$) і 2–3 краплі розчину AgNO_3 ($\text{Сн}=0,1$). Суміш обережно нагрівають (не кип'ять), у гарячий розчин занурюють скляну паличку, змочену досліджуваним розчином, і нагрівають пробірку до 50°C протягом 1–2 хв. Забарвлення розчину у малиново-червоний колір свідчить про наявність Мангану.

☞ У досліджуваному розчині повинна бути незначна кількість Mn^{2+} , інакше утвориться чорний осад. Не слід добавляти багато каталізатора AgNO_3 , бо утворюється перекис аргентуму, який забарвлює розчин у жовтий колір.

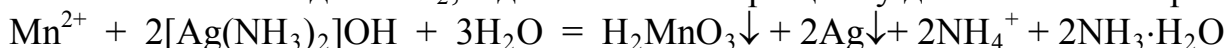
66. Реакція з лугами. Гідроксиди лужних металів осаджують із розчинів солей Mn^{2+} білий осад, який поступово буріє на повітрі:



67. Реакція з амоній сульфідом $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Амоній сульфід осаджує із розчину солей Mn^{2+} осад тілесного кольору, який розчиняється у розведених мінеральних кислотах:



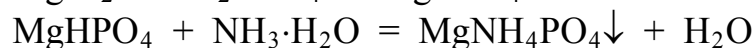
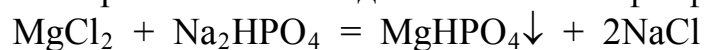
68. Реакція за М.О.Тананаєвим. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ у лужному середовищі окислює йон Mn^{2+} до MnO_2 , відновлюючись при цьому до металічного срібла:



Виконання реакції. На фільтрувальний папір поміщають 1 краплю розчину $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, декілька крапель лугу і 1 краплю розчину, який досліджують. При наявності Mn^{2+} -іонів з'являється чорно-бура пляма. Аміакат срібла частково відновлюється на фільтрувальному папері і утворює темну пляму. Тому при виявленні йонів Мангану (II) поряд з випробуванням досліджуваного розчину проводять паралельний дослід і обидві плями порівнюють. У присутності Мангану (II) пляма досліджуваного розчину забарвлюється інтенсивніше, ніж пляма паралельного досліду.

Реакції Mg^{2+} -іонів

69. Реакція з натрій гідроген фосфатом Na_2HPO_4 . Натрій гідрогенфосфат за наявності амоній гідроксиду і амоній хлориду утворює з йонами Магнію білий кристалічний осад магній-амоній фосфату:

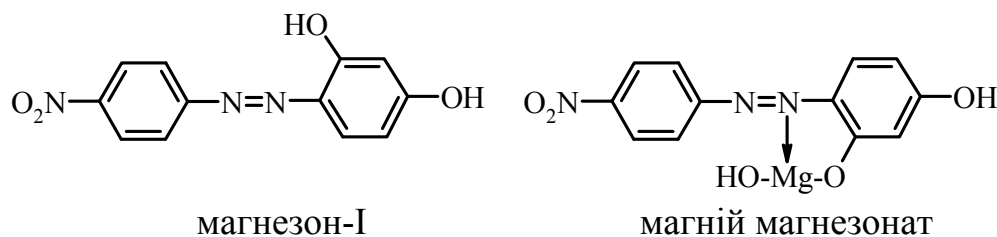


Сіль амоній хлориду добавляють для того, щоб при дії розчину амоніаку запобігти утворенню малорозчинного осадку $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Заважають Li^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} і інші катіони, які утворюють нерозчинні фосфати. Чутливість – 10 мкг.

Виконання реакції. У пробірку вносять по 2–3 краплі розчинів солі Магнію і NH_4OH та 2–3 краплі розчину NH_4Cl до повного розчинення осадку $\text{Mg}(\text{OH})_2$. До суміші добавляють при перемішуванні Na_2HPO_4 . Випадає білий кристалічний осад, який розчиняється в оцтовій та мінеральних кислотах.

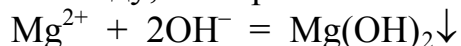
70. Реакція з магнезоном-I. Магнезон-I (п-нітробензеназорезорцин) здатний у лужному середовищі адсорбуватися на осаді $Mg(OH)_2$, змінюючи при цьому червоно-фіолетове забарвлення на синє забарвлення осаду:



Заважають Ni^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} і ін. Чутливість – 0,5 мкг.

Виконання реакції. На фарфорову пластинку з заглибинами наносять в одну з заглибин краплину розчину солі Магнію і добавляють 1–2 краплини лужного розчину магнезону-I. Стільки ж реактиву наносять поряд у другу заглибину пластинки. Залежно від кількості іонів Магнію у досліджуваному розчині розчин стає синім або випадає синій осад. Це особливо видно, якщо порівняти колір досліджуваного розчину з червоним або червоно-фіолетовим кольором самого реактиву в другій заглибині пластинки.

71. Реакція з лугами. Їдкі луги при відсутності солей амонію осаджують Mg^{2+} у вигляді аморфного осаду, який розчиняється у кислотах і солях амонію:



72. Реакція з о-Оксихіноліном. о-Оксихінолін C_9H_6NOH в аміачному середовищі з йонами Mg^{2+} утворює зеленувато-жовтий кристалічний осад внутрішньокмлексної сполуки магній оксохінолілату $Mg(C_9H_6NO)_2 \cdot 2H_2O$. Чутливість реакції – 0,25 мкг. Заважають йони Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , з якими реактив також утворює забарвлені комплекси.

Виконання реакції. До 3–5 крапель досліджуваного розчину добавляють краплинами розчин амоніаку до появи слабого запаху, нагрівають розчин до кипіння і добавляють до нього краплинами 5% спиртовий розчин о-Оксихіноліну. У присутності Магнію випадає зеленувато-жовтий кристалічний осад.

3.4. Систематичний аналіз суміші Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} -іонів

Попередні випробування. В окремих пробах досліджуваного розчину виявляють катіони Fe^{2+} реакцією 56 з червоною кров'яною сіллю і Fe^{3+} – реакціями 59 з жовтою кров'яною сіллю та 60 з амоній (калій) тіаціанатом. Оскільки їх виявленню не заважають інші йони V групи.

Осадження катіонів V групи. До 2–3 см³ досліджуваного розчину додають розчин NaOH до появи лужної реакції, потім ще 5–6 крапель лугу для створення його надлишку. Щоб окиснити йони Fe^{3+} , Mn^{2+} , добавляють 5–6 крапель H_2O_2 , перемішують і нагрівають суміш на водяній бані до припинення виділення газу. Осад (**осад 1**), який містить $Fe(OH)_3$, MnO_2 , $Mg(OH)_2$ відокремлюють центрифугуванням.

☞ **Відокремлення та виявлення йонів Mg^{2+} .** До осаду 1 додають 5–6 крапель розчину NH_4Cl ($C_{н=6}$) і суміш перемішують. Магній гідроксид при цьому переходить у розчин (**розчин 1**), який відокремлюють центрифугуванням від осаду (**осад 2**) $Fe(OH)_3$, $MnO(OH)_2$. У розчині 1 виявляють йони Mg^{2+} реакціями 69 з натрій гідрогенфосфатом та 70 з магнезоном I.

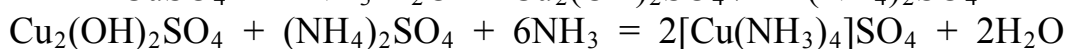
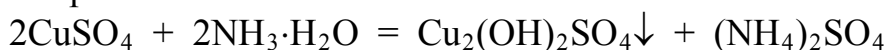
☞ **Відокремлення та виявлення йонів Mn^{2+} .** Осад 2 розчиняють при нагріванні у нітратній (але не хлоридній) кислоті з $C_{н=2}$, додавши 2–3 краплі розчину $NaNO_3$, і виявляють йон Мангану (II).

3.5. Якісні реакції на катіони VI аналітичної групи

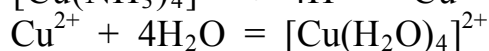
Шоста аналітична група включає катіони Cu^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} . Груповим реактивом на катіони цієї аналітичної групи є розчин амоніаку NH_4OH або $NH_3 \cdot H_2O$, який осаджує ці катіони у вигляді відповідних гідроксидів (крім Hg^{2+} , гідроксиди якого нестійкі), розчинних у надлишку реактиву.

Реакції Cu^{2+} -іонів

73. Реакція з розчином амоніаку. Розчин амоніаку осаджує з розчинів солей Купруму(II) осад основних солей блакитно-зеленого кольору, який розчиняється у надлишку реактиву з утворенням комплексної сполуки, що має волошкове забарвлення:



Тетраамінкупрум(II)-іон руйнується кислотами, внаслідок чого синє забарвлення переходить в блакитне: $[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H^+ = Cu^{2+} + 4NH_4^+$;



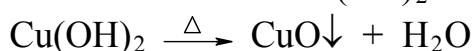
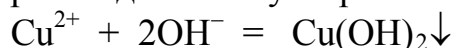
Заважають Ni^{2+} , Co^{2+} .



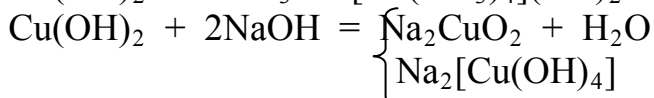
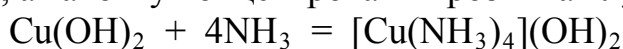
Рис. 3.7 Реакція Cu^{2+} з амоніаком

Виконання реакції. До 3–4 крапель розчину солі Купруму(II) додають 2–3 краплі розчину амоніаку, випадає блакитно-зелений осад, який розчиняється у надлишку реактиву і змінює забарвлення на волошкове (рисунок 3.7).

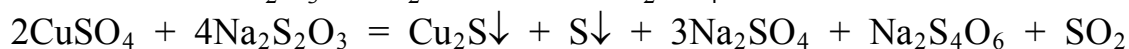
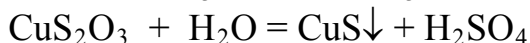
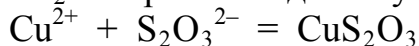
74. Реакція з лугами. Їдкі луги осаджують із водних розчинів солей Cu^{2+} блакитний осад, який при нагріванні розкладається з утворенням чорного осаду CuO :



$Cu(OH)_2$ розчиняється у розчинах амоніаку і в органічних кислотах (винна, лимонна), а також у концентрованих розчинах лугів:



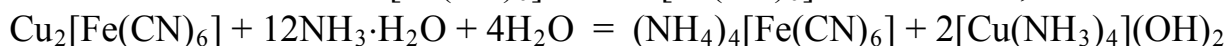
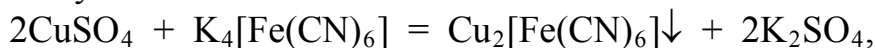
75. Реакція з натрій тіосульфатом $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Натрій тіосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ осаджує чорний осад CuS при еквівалентному співвідношенні реагуючих речовин або осад Cu_2S і сірки за надлишку реактиву в кислому середовищі:



Реакція дозволяє вилучити Cu^{2+} -іон від Hg^{2+} -іонів (HgS нерозчинний в HNO_3).

Виконання реакції. До 2–3 крапель розчину солі Купруму(II) додають такий самий об'єм розбавленої сульфатної кислоти і вносять на кінчику шпателя кілька крупинок реактиву. Суміш перемішують і нагрівають. Спостерігають утворення темно-бурого осаду купрум(I) сульфід.

76. Реакція з жовтою кров'яною сіллю, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ утворює з йонами Cu^{2+} червоно-бурій осад купрум гексаціаноферату(II), який не розчиняється у розведених кислотах, розчиняється у концентрованому розчині амоніаку:



Виконання реакції. До кількох крапель розчину солі Cu^{2+} додають таку саму кількість реактиву, перемішують і спостерігають утворення осаду. Перевіряють розчинність осаду у кислотах та концентрованому амоніаку.

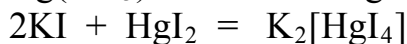
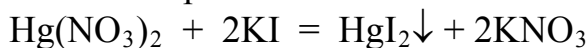
Реакції Hg^{2+} -іонів

77. Реакція з розчином амоніаку. Розчин амоніаку осаджує із розчинів солей $\text{Hg}(\text{II})$ білий осад $[\text{HgNH}_2]^+$, який розчиняється у надлишку реактиву з утворенням незабарвленої комплексної сполуки:



Виконання реакції. До 3–4 крапель розчину солі $\text{Hg}(\text{II})$ додають такий самий об'єм розчину амоній гідроксиду. Спостерігають утворення білого осаду.

78. Реакція з калій йодидом KI . Калій йодид утворює з йонами Hg^{2+} оранжево-червоний осад гідраргірум (II) йодиду, який розчиняється у надлишку реактиву з утворенням безбарвної комплексної солі $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$:

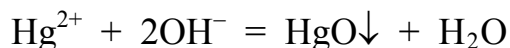


Заважають Cu^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+} -іони.

Виконання реакції. Додайте у пробірку 5 крапель розчину солі Гідраргірину (II) і таку саму кількість розчину KI . Випадає оранжево-червоний осад, розчинний у надлишку реактиву.

За наявності усіх катіонів Hg^{2+} -іони виявляють на фільтрувальному папері краплинним методом: на папір наносять краплю розчину калій йодиду, краплю розчину, який досліджують, утворюється червона пляма HgI_2 , яка залишається у центрі плями, при додаванні надлишку реактиву.

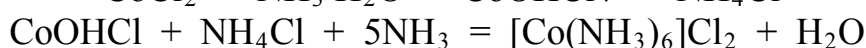
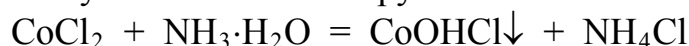
79. Реакція з лугами. Їдкі луги осаджують із розчинів солей Hg^{2+} жовтий осад HgO (оскільки гідроксиду цього елементу не існує), розчинний у мінеральних кислотах:



☞ Також дивись реакцію відновлення (реакція 50 зі станум(II) хлоридом).

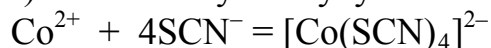
Реакції Co^{2+} -іонів

80. Реакція з розчином амоніаку. Розчин амоніаку осаджує із розчинів солей Co^{2+} синій осад основної солі, розчинний у надлишку реактиву з утворенням комплексної сполуки жовтого кольору:



Виконання реакції. До 3–4 крапель розчину солі Кобальту(II) додають такий самий об'єм розчину амоній гідроксиду. Спостерігають утворення синього осаду, який розчиняється у надлишку реактиву.

81. Реакція з амоній тіоціанатом NH_4SCN . Амоній тіоціанат утворює з йонами Кобальт(II) комплексну сполуку синьо-блакитного кольору:



Чутливість реакції 0,5 мкг. Заважають Cu^{2+} , Fe^{2+} , Bi^{3+} -іони.

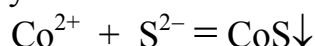
Виконання реакції. У пробірку наливають 2–3 краплі розчину солі Co^{2+} , додають 2–3 кристалики сухої солі або 3–5 крапель насиченого розчину NH_4SCN (або KSCN) і 6–10 краплин суміші амілового спирту і етеру (ефіру) (1:1), збовтують пробірку, верхній шар забарвлюється у синій колір (рисунок 3.8).



Рис.3.8. Реакція 81

За наявності усіх катіонів Co^{2+} -іони виявляють на фільтрувальному папері: наносять на папір краплю розчину NH_4SCN , краплю розчину, який досліджують, витримують папір у парі NH_3 і підсушують. За наявності Co^{2+} -іонів периферична частина плями набуває синього забарвлення.

82. Реакція з розчинними сульфідами. Сульфіди осаджують CoS чорного кольору. Свіжоосаджений CoS , розчиняється у мінеральних кислотах, але при стоянні він переходить у сульфід іншої модифікації, який розчиняється в кислотах лише в присутності окиснювачів:



83. Реакція з цинк нітратом $Zn(NO_3)_2$. Після спалювання шматочка фільтрувального паперу, змоченого розчином цинку і кобальт (II) нітратів, одержується попіл зеленого забарвлення (“зелень Рінмана”):



Заважають йони Алюмінію, утворюють кобальт алюмінат синього кольору.

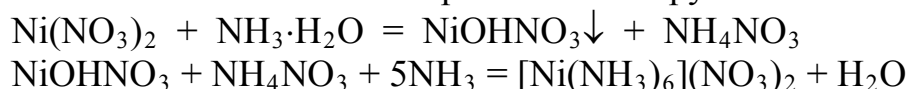
Виконання реакції. У фарфорову чашку вносять 3–4 краплі розчину солі Кобальту (II), додають таку саму кількість розчину цинк нітрату. Суміш випаровують і прожарюють до виділення газів. Спостерігають утворення кобальт цинкату зеленого кольору (рисунок 3.9).



Рис.3.9. “Зелень Рінмана”

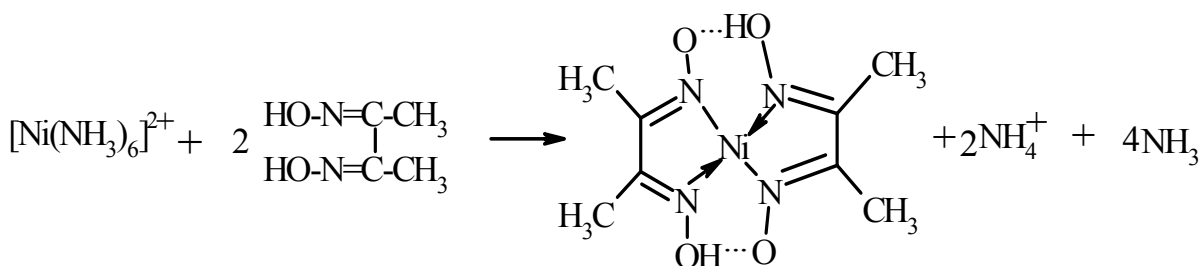
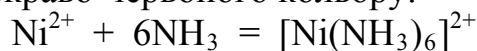
Реакції Ni^{2+} -іонів

84. Реакція з розчином амоніаку. Розчин амоніаку осаджує із розчинів солей Ni^{2+} зелений осад основної солі, розчинний у надлишку реактиву з утворенням комплексної солі синьо-червоного кольору:



Виконання реакції. До 3–4 крапель розчину солі Ніколу(II) додають такий самий об’єм розчину амоній гідроксиду. Спостерігають утворення зеленого осаду, який розчиняється у надлишку реактиву, колір розчину при цьому змінюється від зеленого до червоно-синього.

85. Реакція з реактивом Чугасва (діацетилдіоксимом). Діацетилдіоксим в розчині амоній гідроксиду утворює з йонами Ніколу(II) комплексну сполуку яскраво-червоного кольору:



Чутливість реакції 0,16 мкг, гранична концентрація – $1:3 \cdot 10^5$, граничне розведення – 1:300000.

Виконання реакції. Додають у пробірку 1 краплю розчину солі Ni^{2+} , 3–6 крапель концентрованого розчину амоніаку і 1–2 краплі спиртового розчину діацетилдіоксиму. Утворюється комплексна сполука яскраво-червоного кольору.

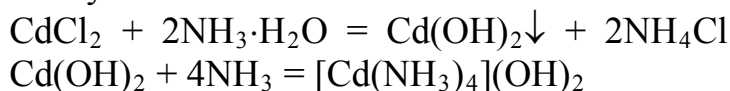
Реакцію можна проводити на папері краплинним методом. Для цього на смужку фільтрувального паперу наносять краплю солі Ніколу(II), додають 2 краплі концентрованого розчину амоній гідроксиду і краплю реактиву Чугаєва. Спостерігають появу на папері червоної плями.



Рис.3.10. Реакція Ni^{2+} з реактивом Чугаєва

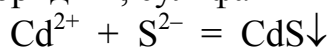
Реакції Cd^{2+} -іонів

86. Реакція з розчином амоніаку. Розчин амоніаку, взятий у еквівалентній кількості, осаджує з розчинів солей Cd^{2+} білий осад кадмій гідроксиду, який розчиняється в кислотах і надлишку реактиву, але не розчиняється в лугах:



Виконання реакції. До 3–4 крапель розчину солі Кадмію додають такий самий об'єм розчину амоній гідроксиду. Спостерігають утворення білого осаду, який розчиняється у надлишку реактиву.

87. Реакція з розчинними сульфідами або сірководнем. Сульфіди та сірководень осаджують Cd^{2+} -іони з кислого розчину у вигляді осаду CdS жовтого або оранжевого кольору, нерозчинний у лугах, він розчиняється тільки в мінеральних кислотах – хлоридній, сульфатній та нітратній:



Виконання реакції. До 3–4 крапель розчину солі Кадмію(II) додають такий самий об'єм сірководневої води або до розчину солі, підкисленою хлоридною кислотою, додають розчин Na_2S . Спостерігають утворення осаду CdS . Досліджують розчинність у лугах та кислотах.

88. Реакція з дитизоном. Дитизон при взаємодії з йонами Кадмію(II) утворює хелатну сполуку (див. реакцію Цинку з дитизоном) червоного кольору, яка добре екстрагується хлороформом. Чутливість реакції 0,5 мкг.

Виконання реакції. До 2–3 крапель розчину солі Кадмію(II) додають кілька крапель дитизону і 0,5 см³ хлороформу або тетрахлоретану. Суміш

перемішують і спостерігають забарвлення верхнього шару рідини у червоний колір.

3.6. Систематичний аналіз суміші Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} -іонів

☞ **Розділення катіонів шостої групи.** До 2–3 см³ досліджуваного розчину, що містить катіонів VI аналітичної групи, додають концентрований розчин амоніаку до лужної реакції, перемішують, нагрівають 2–3 хв. При цьому катіони Купруму(II), Ніколу(II) і Кадмію(II) залишаються в розчині (**розчин 1**) у вигляді комплексних аміакатів, а в осаді (**осад 1**) містяться $\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$, HgNH_2Cl . Осад 1 відокрамлиють центрифугуванням від розчину

☞ **Аналіз розчину 1.** Якщо розчин 1 має характерне волошкове забарвлення, це вказує на наявність у ньому йонів Купруму(II), що додатково перевіряють. Для цього розчин 1 (містить $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) нейтралізують розчином сульфатної кислоти з $\text{C}_\text{H} = 2$ до кислої реакції, добавляють кристали $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і нагрівають. Випадає осад (**осад 2**, Cu_2S). Осад 2 розчиняють у розчині HNO_3 з $\text{C}_\text{H} = 2$ при нагріванні і виявляють Cu^{2+} -іони реакцією з жовтою кров'яною сіллю (реакція 76). У розчині 1 (містить солі CdSO_4 та NiSO_4) виявляють йони Кадмію(II) реакцією 87 з сульфідами та йони Ніколу(II) – реакцією 85 з реактивом Чугаєва.

☞ **Аналіз осаду 1.** До осаду 1 (HgNH_2Cl , CoOHCl) додають розчин сульфатної кислоти з $\text{C}_\text{H} = 2$ і перемішують, при цьому CoOHCl розчиняється (**розчин 2**), а HgNH_2Cl залишається в осаді (**осад 3**). У розчині 2 виявляють йони Кобальту(II) реакцією 81 з тіоціанатом. Осад 3 розчиняють у нітратній кислоті і виявляють йони Hg^{2+} реакцією 78 з калій йодидом або 50 із станум(II) хлоридом.

☞ Катіони шостої аналітичної групи в їх суміші, можна виявити дробним методом. Виявлення катіонів Cu^{2+} проводять в окремій пробі реакцією 73 з розчином амоніаку або 76 з жовтою кров'яною сіллю. Hg^{2+} -іони виявляють в окремій пробі реакцією 78 з калій йодидом або реакцією 50 із станум(II) хлоридом. Кадмій(II) виявляють за реакцією 88 з дитизоном. Кобальт(II) реакцією 81 з амоній тіоціанатом. Нікол(II) – реакцією 85 з реактивом Чугаєва.

3.7. Систематичний хід аналізу суміші катіонів IV-VI аналітичних груп

Таблиця 3.1 – Систематичний хід аналізу суміші катіонів IV-VI аналітичних груп

<p>☞ В окремих пробах досліджуваного розчину виявляють катіони Fe^{2+} реакцією 56 з червоною кров'яною сіллю і Fe^{3+} – реакціями 59 з жовтою кров'яною сіллю та 60 з амоній (калій) тіаціанатом. Оскільки їх виявленню не заважають інші йони.</p>	
<p>☞ До 2–3 см³ розчину, що містить суміші катіонів IV-VI аналітичних груп, додають розчин луку (См=2) до сильнолужної реакції (рН=10-12), потім додають такий самий об'єм H_2O_2 і нагрівають суміш на водяній бані до повного виділення газу. Осад (осад 1) відділяють від розчину (розчин 1) центрифугуванням.</p>	
<p>☞ Осад 1 містить сполуки катіонів V і VI аналітичних груп. Його розчиняють в HNO_3 при нагріванні, додають розчин амоніаку до появи запаху і кілька кристалів NH_4Cl і перемішують, відділяють осад (осад 2) від розчину (розчин 2) центрифугуванням.</p>	<p>☞ Розчин 1 містить $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$, AsO_3^{3-} та AsO_4^{2-}-іони. Розчин 1 аналізують відповідно до систематичного ходу аналізу катіонів IV аналітичної групи починаючи з відокремлення йонів Алюмінію (див. вище).</p>
<p>☞ Осад 2 містить гідроксиди катіонів V аналітичної групи. Його аналізують відповідно до систематичного аналізу катіонів V аналітичної групи (див. вище), починаючи з відокремлення та виявлення йонів Mg^{2+}.</p>	<p>☞ Розчин 2 містить катіони VI аналітичної групи у вигляді аміакатів та Mg^{2+}-іони. У окремій пробі розчину 2 виявляють йони Mg^{2+} реакціями 69 з натрій гідрогенфосфатом та 70 з магнезоном I. Після цього розчин 2 нагрівають 2-3 хв при цьому Cu^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+} залишаються в розчині у вигляді $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, а в осаді містяться $\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$, HgNH_2Cl. Осад відокремлюють центрифугуванням від розчину. Далі аналіз виконують відповідно до систематичного ходу аналізу катіонів VI аналітичної групи (див. вище), починаючи з етапу «аналіз розчину 1».</p>

3.8. Систематичний аналіз суміші катіонів шести аналітичних груп

☞ **Попередні дослідження.** Аналіз суміші починають з попередніх спостережень і досліджень, а саме:

↳ Звертають увагу на колір досліджуваного розчину. Якщо розчин безбарвний, то можна зробити висновок про відсутність катіонів Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} і Ni^{2+} , які дають характерне забарвлення у водних розчинах.

↳ Визначають рН середовища за допомогою універсального індикатора. Нейтральне середовище свідчить про відсутність катіонів Sn^{2+} , Sn(IV) , Bi^{3+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , солі яких гідролізуються і зумовлюють кисле середовище.

↳ Проводять пробні реакції осадження. В окремій пробі до розчину додають сульфатну кислоту, якщо осад не утворюється, то відсутні катіони Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , а можливо, і Ca^{2+} -іони. Якщо осад не випадає при додаванні хлоридної (соляної) кислоти HCl до окремої проби досліджуваного розчину, то відсутні катіони Ag^+ , Hg_2^{2+} і, можливо, Pb^{2+} -іони. Якщо (в окремій пробі) при додаванні розчину NaOH і SnCl_2 не з'являється чорний осад, то відсутні катіони Ag^+ , Bi^{3+} , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} .

☞ **Виявлення катіонів дробними реакціями.** В окремих пробах досліджуваного розчину виявляють катіони Fe^{2+} реакцією 56 з червоною кров'яною сіллю, Fe^{3+} – реакціями 59 з жовтою кров'яною сіллю та 60 з амоній (калій) тіаціанатом, NH_4^+ реакцією 1 з лугом при нагріванні.

☞ **Відокремлення та аналіз катіонів другої аналітичної групи.** До 3–5 cm^3 досліджуваного розчину, нагрітого до кипіння, додають розчин HCl з $\text{Cn}=2$, перевіряють на повноту осадження і центрифугують. Відділяють осад (**осад 1** AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2) від розчину (**розчин 1**). Осад 1 промивають підкисленою водою і виявляють катіони другої аналітичної групи відповідно до систематичного аналізу суміші Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} -іонів, починаючи з відокремлення PbCl_2 (див. вище).

☞ **Відокремлення та аналіз катіонів третьої аналітичної групи.** До розчину 1 додають 1 cm^3 етанолу і сульфатною кислотою з $\text{Cn}=2$ осаджують BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 і частково PbSO_4 , центрифугують, відокремлюють осад (**осад 2** BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , PbSO_4) від розчину (**розчин 2**) і аналізують на присутність катіонів третьої аналітичної групи відповідно до систематичного аналізу суміші катіонів III групи, починаючи з перетворення сульфатів катіонів III групи на карбонати.

☞ **Виявлення та аналіз катіонів першої аналітичної групи.** Розчин 2 розділяють на дві частини. В одній частині (**розчин 3**) виявляють катіони першої аналітичної групи. Другу частину (**розчин 4**) залишають для подальшого аналізу. Для виявлення катіонів першої аналітичної групи відбирають 1 cm^3 розчину 3, нейтралізують його до слабколужної реакції концентрованим розчином амоніаку, додають 5–6 крапель розчину $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, суміш перемішують. Осад, що утворився при цьому, відокремлюють центрифугуванням та викидають. Розчин над осадом (**розчин 5**) аналізують далі, попередньо вилучивши з нього NH_4^+ -іони. Для цього розчин 5 наливають у фарфорову чашку, випаровують досуха і залишок прожарюють, поки повністю припиниться виділення білого диму. Щоб перевірити повноту видалення NH_4^+ , до 3–5 краплин реактиву Несслера

додають крупинку сухого залишку. Якщо випадає червоно-бурий осад або розчин забарвлюється в червоно-бурий колір, продовжують прожарювати сухий залишок. Тільки **переконавшись, що йон NH_4^+ повністю видалено** (відсутнє забарвлення при виконанні реакції Несслера), чашку охолоджують, додають 1 см^3 води і **в окремих пробах виявляють катіони I групи**. Для цього з фарфорової чашку відбирають 3–5 крапель рідини і виявляють йон Натрію реакцією 4 з $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ або 5 з $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$ (див. вище), далі в іншу пробірку з чашки відбирають 3–5 крапель розчину і виявляють йони Калію реакціями 7 з $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ або 8 з $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

☞ **Аналіз суміші катіонів IV-VI аналітичних груп.** Розчин 4 містить катіони IV-VI аналітичних груп, тому його аналізують відповідно до систематичного ходу аналізу суміші катіонів IV-VI аналітичних груп, таблиця 3.1

Контрольні питання.

1. Складіть схему систематичного ходу аналізу Al^{3+} -катіона за наявності Fe^{2+} - і Cd^{2+} -іонів. Чи заважають дані катіони виявленню Al^{3+} -катіона реактивом алізарином? Так / Ні? Чому?
2. Складіть схему систематичного ходу аналізу Cr^{3+} -катіона за наявності Bi^{3+} - і Co^{2+} -іонів. За допомогою якої специфічної реакції можна виявити $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -аніон? Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення: $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{CrO}_5$.
3. Складіть схему систематичного ходу аналізу Zn^{2+} -катіона за наявності Fe^{2+} - і Co^{2+} -іонів. Чи заважають дані катіони виявленню Zn^{2+} -катіона реакцією з $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$?
4. Складіть схему систематичного ходу аналізу Fe^{3+} -катіона за наявності Al^{3+} - і Ni^{2+} -іонів. Чи заважають дані катіони виявленню Fe^{3+} -катіона реакцією з NH_4SCN (KSCN)?
5. Складіть схему систематичного ходу аналізу Cd^{2+} -катіона за наявності Zn^{2+} - і Fe^{3+} -іонів.
6. Складіть схему систематичного ходу аналізу Mn^{2+} -катіона за наявності Al^{3+} - і Co^{2+} -іонів. За допомогою якої реакції можна виявити Mn^{2+} -катіони за наявності усіх інших катіонів?
7. Складіть схему систематичного ходу аналізу Ni^{2+} -катіона за наявності Zn^{2+} - і Mn^{2+} -іонів. Чи заважають дані катіони виявленню Ni^{2+} -іонів реактивом Чугаєва? Яка чутливість цієї реакції?
8. Складіть схему систематичного ходу аналізу Cu^{2+} -катіона за наявності Sn^{2+} - і Mn^{2+} -іонів. Чи заважають дані катіони виявленню Cu^{2+} -іонів реакцією з $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (надлишком)?
9. Складіть схему систематичного ходу аналізу Mg^{2+} -катіона за наявності Al^{3+} - і Hg^{2+} -іонів. Чому у даному випадку неможливо виявити Mg^{2+} -іони за допомогою реактиву Na_2HPO_4 ?
10. Складіть схему систематичного ходу аналізу Cd^{2+} -катіона за наявності Cr^{3+} - і Mn^{2+} -іонів?

4. КЛАСИФІКАЦІЯ АНІОНІВ НА АНАЛІТИЧНІ ГРУПИ. ЯКІСНІ РЕАКЦІЇ АНІОНІВ I-III АНАЛІТИЧНИХ ГРУП

4.1. Класифікація аніонів на аналітичні групи

В основу класифікації аніонів покладена різна розчинність солей Барію і Аргентуму. Усі аніони можна поділити на три аналітичні групи (таблиця 4.1).

Таблиця 4.1 – Класифікація аніонів

Група	Аніони	Груповий реактив	Характеристика груп
I	SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, F^- , $\text{Si}_2\text{O}_3^{2-}$ та ін.	BaCl_2 у нейтральному або слабколужному розчині	Соли Барію не розчинні у воді
II	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} та ін.	AgNO_3 за наявності розведеної HNO_3	Соли Аргентуму не розчинні у воді і розведеної HNO_3
III	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-	Групового реактиву немає	Соли Барію і Аргентуму розчинні у воді

Групові реактиви використовуються не для вилучення групи аніонів, а для того, щоб зробити висновок: чи варто далі проводити реакції для виявлення кожного з аніонів даної групи.

4.2. Якісні реакції аніонів I аналітичної групи

Груповий реактив на аніони I аналітичної групи барій хлорид BaCl_2 у нейтральному або слабколужному середовищі. При взаємодії аніонів першої аналітичної групи з катіонами Барію в розчинах утворюються осадки солей Барію, які розчинні в кислотах, крім BaSO_4 . Серед розчинних солей першої аналітичної групи лише хромат-іони CrO_4^{2-} забарвлюють розчин у жовтий колір.

Соли Аргентуму аніонів першої групи малорозчинні у воді, крім аргентум сульфату, однак, на відміну від солей Аргентуму аніонів другої групи, вони добре розчинні в нітратній кислоті.

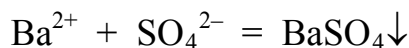
Першу групу аніонів у свою чергу можна поділити на три підгрупи. До першої підгрупи відносяться аніони, солі Барію яких погано розчиняються в мінеральних кислотах і воді. До цієї підгрупи належить лише сульфат-іон SO_4^{2-} .

Друга підгрупа I групи аніонів характеризується тим, що їх солі Барію погано розчиняються в оцтовій кислоті і воді, але добре розчиняються в мінеральних кислотах. Сюди відносяться SO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, F^- .

Третя підгрупа включає решту аніонів. Солі Барію цих аніонів погано розчиняються у воді, але добре розчиняються в оцтовій і мінеральних кислотах.

Виявлення SO_4^{2-} -іонів

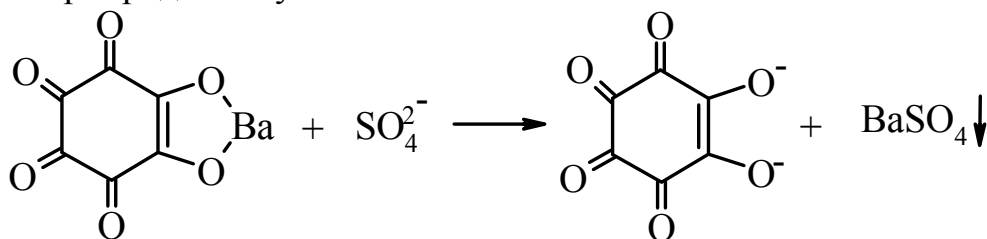
1. Реакція з солями Барію. З солями Барію сульфати утворюють білий кристалічний осад, який не розчиняється у воді, кислотах і лугах:



Чутливість реакції підвищується при додаванні 1 краплі розчину KMnO_4 при цьому осад BaSO_4 набуває фіолетового забарвлення.

Виконання реакції. До 2–4 крапель натрій сульфату добавляють 2–3 краплі розчину барій хлориду. Спостерігають випадання білого осаду.

2. Реакція з барій родізонатом. SO_4^{2-} -іони знебарвлюють червоний розчин барій родізонату:

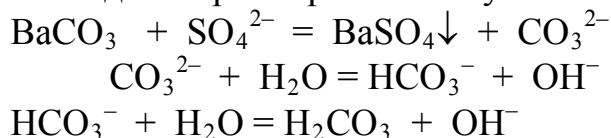


Чутливість реакції 5 мкг.

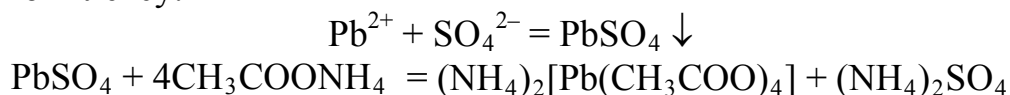
Виконання реакції. На шматочок фільтрувального паперу наносять краплю розчину барій дихлориду BaCl_2 і краплю розчину натрій родізонату або родізонової кислоти. Утворюється червона пляма барій родізонату. Пляму змочують розчином, який досліджують (1–2 краплі). За наявності сульфат-іонів SO_4^{2-} забарвлення миттєво зникає.

3. Реакція з барій карбонатом BaCO_3 .

Виконання реакції. 2–3 краплі розчину, що аналізують, з нейтральною реакцією ($\text{pH} = 7$) і 2–3 краплі суспензії BaCO_3 (х.ч.) випаровують у тиглі на водяній бані, сухий залишок змочують 1 краплею розчину фенолфталеїну. При наявності SO_4^{2-} -іонів індикатор забарвлюється у малиново-червоний колір:



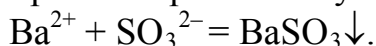
4. Реакція з плюмбум динітратом $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Плюмбум динітрат з SO_4^{2-} -іонами утворює білий кристалічний осад, практично нерозчинний у воді та кислотах, добре розчинний в амоній ацетаті, завдяки утворенню стійкого ацетатного комплексу:



Виконання реакції. До 2–3 крапель розчину натрій сульфату додають 2–3 краплі розчину плумбум динітрату. Спостерігають утворення білого осаду.

Реакції сульфат-іонів SO_3^{2-}

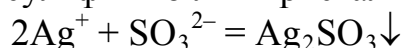
5. Реакція з груповим реактивом барій дихлоридом BaCl_2 . Барій дихлорид осаджує з нейтральних розчинів сульфатів білий осад барій сульфату:



Осад розчиняється в розбавлених хлоридній і нітратній кислотах.

Виконання реакції. До 4 крапель натрій сульфату додають 4 краплі розчину барій дихлориду. Спостерігають випадання білого осаду. Перевіряють розчинення осаду в кислотах. Якщо осад розчиняється в кислотах не повністю, це пояснюється наявністю в осаді домішок барій сульфату, оскільки сульфат часто буває забруднений.

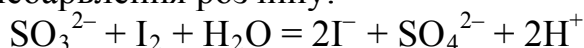
6. Реакція з аргентум нітратом AgNO_3 . Аргентум нітрат осаджує з нейтральних розчинів сульфатів білий кристалічний осад аргентум сульфату:



Осад розчиняється в розбавленій нітратній кислоті і розчині амоніаку. У надлишку розчину сульфатів лужних металів осад також розчиняється завдяки утворенню комплексної сполуки.

Виконання реакції. До 5 крапель розчину натрій сульфату додають 6 крапель розчину аргентум нітрату. Розчин з осадом ділять на три частини і перевіряють розчинення осаду в розбавленій нітратній кислоті, розчині амоніаку і надлишку натрій сульфату.

7. Реакція з розчином йоду I_2 . Внаслідок окиснення сульфат-іонів SO_3^{2-} йодом відбувається знебарвлення розчину:



Реакцію з розчинами сульфатів потрібно проводити в слабкокислотному середовищі, оскільки в лужному розчині йод знебарвлюється і без сульфат-іонів за рівнянням:

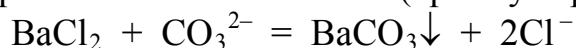


Реакція дуже чутлива.

Виконання реакції. До 3 крапель водного розчину йоду додають 1 краплю розбавленої хлоридної кислоти і по одній краплі додають розчин натрій сульфату. Спостерігають поступове знебарвлення розчину йоду.

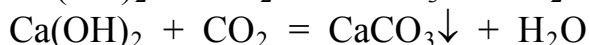
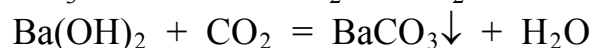
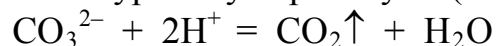
Виявлення CO_3^{2-} -іонів

8. Реакція з барій дихлоридом. Барій дихлорид утворює з CO_3^{2-} -іонами білий осад, який розчиняється в кислотах (крім сульфатної кислоти):

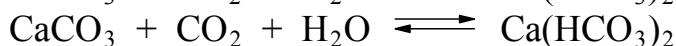
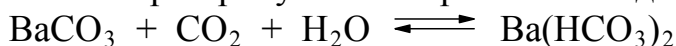


Виконання реакції. До 5 крапель розчину натрій карбонату добавляють 2–3 краплі розчину барій дихлориду і спостерігають розчинення осаду в кислотах з одночасним виділенням бульбашок газу.

9. Реакція з кислотами. Карбонати лужних металів добре розчиняються у воді, решта карбонатів – погано. Усі карбонати розчиняються у мінеральних і оцтовій кислотах з виділенням CO_2 , який можна виявити за допомогою газовідвідної трубки зануреної у баритову $\text{Ba}(\text{OH})_2$ або вапняну $\text{Ca}(\text{OH})_2$ воду:



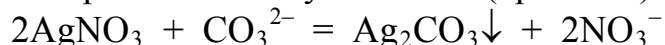
Осад розчиняється при пропусканні через нього надлишку CO_2 :



Заважають SO_3^{2-} -іони

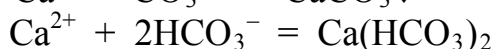
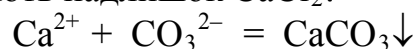
Виконання реакції. У пробірку до 10 крапель розчину натрій карбонату добавляють 10 крапель розчину хлоридної кислоти ($\text{C}_\text{H}=2$). Спостерігають бурхливе виділення газу. Пробірку закривають корком з газовідвідною трубкою, кінець якої занурюють у іншу пробірку з баритовою або вапняною водою. Спостерігають помутніння вапняної (баритової) води.

10. Реакція з аргентум нітратом. Аргентум нітрат утворює з CO_3^{2-} -іонами білий осад, який розчиняється у кислотах (крім HCl):

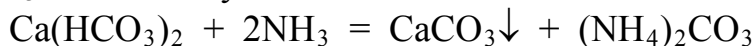


Виконання реакції. До 5 крапель розчину натрій карбонату добавляють 5 крапель розчину аргентум нітрату. Отриманий осад розділяють на дві пробірки і випробовують на розчинення в розбавленій нітратній кислоті та розчині амоніаку.

☞ Для виявлення HCO_3^- -іонів за наявності CO_3^{2-} -іонів до досліджуваного розчину додають надлишок CaCl_2 :

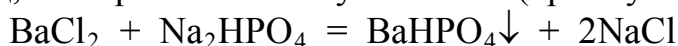


Осад CaCO_3 вилучають і до центрифугату додають розчин амоніаку. За наявності HCO_3^- -іонів знову виділяється осад:



Виявлення PO_4^{3-} -іонів

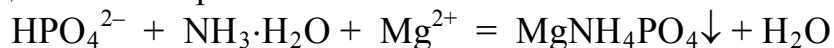
11. Реакція з барій дихлоридом. Барій дихлорид утворює з фосфат-іонами білий осад, який розчиняється у кислотах (крім сульфатної кислоти):



З лужних розчинів виділяється білий осад $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$.

Виконання реакції. До 4 крапель розчину натрій гідрогенфосфату добавляють 4 краплі барій дихлориду. Перевіряють розчинність осаду в кислотах.

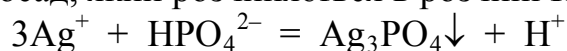
12. Реакція з магнезіальною сумішшю. Магнезіальна суміш ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) з аніоном PO_4^{3-} утворює білий кристалічний осад, який розчиняється в оцтовій і мінеральних кислотах:



Ця реакція характерна для фосфат-іонів.

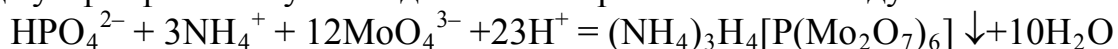
Виконання реакції. До 3 крапель розчину магнезій дихлориду додають 2 краплі розчину амоніаку ($\text{Cн}=2$), 4 краплі розчину амоній хлориду і 2 краплі розчину натрій гідрогенфосфату. Спостерігають випадання білого осаду. Перевіряють розчинення утвореного осаду в кислотах.

13. Реакція з аргентум нітратом. Аргентум нітрат з PO_4^{3-} -іонами утворює жовтий осад, який розчиняється в розчині HNO_3 і у розчині амоніаку:



Виконання реакції. До 4 крапель розчину натрію гідрогенфосфату або натрію фосфату додають 4 краплі розчину аргентуму нітрату. Спостерігають випадання жовтого осаду і перевіряють розчинення його в HNO_3 і NH_4OH .

14. Реакція з молібденовою рідиною. Молібденова рідина (розчин амоній молібдату $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ і амоній нітрату NH_4NO_3 у нітратній кислоті) осаджує фосфат-іони у вигляді жовтого кристалічного осаду:



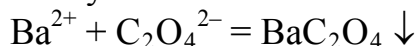
Осад розчиняється в розчинах лугів і амоніаку. Крім того, він розчиняється в надлишку фосфату лужного металу, тому реактив потрібно брати в надлишку. Йони SO_3^{2-} та інші відновники перешкоджають реакції.

Реакція дуже чутлива і характерна для фосфат-іонів.

Виконання реакції. До 1–2 крапель розчину фосфату додають 8–10 крапель молібденової рідини і суміш трохи підігривають (до 40–60 °С). Через деякий час випадає жовтий осад, що свідчить про наявність фосфат-іонів.

Реакції оксалат-іонів $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

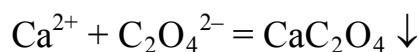
15. Реакція з барій дихлоридом. Барій дихлорид утворює з аніонами $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ білий осад барій оксалату:



Осад розчиняється в хлоридній і нітратній кислотах, а в ацетатній – лише при нагріванні.

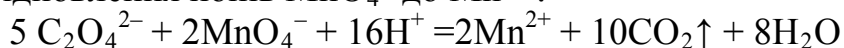
Виконання реакції. У пробірку вносять 5 крапель розчину оксалату і стільки ж реактиву. Отриманий білий осад розділяють на дві пробірки і перевіряють розчинність осаду в кислотах.

16. Реакція з кальцій дихлоридом CaCl_2 . Кальцій дихлорид утворює з оксалат-іонами білий дрібнокристалічний осад, який розчиняється в мінеральних кислотах і не розчиняється в ацетатній кислоті:



Виконання реакції. До 3–4 крапель розчину амоній оксалату додають 4 краплі реактиву. Спостерігають випадання білого осаду і перевіряють розчинність його в хлоридній кислоті.

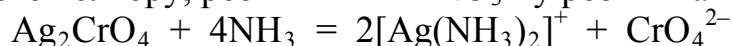
17. Реакція з калій перманганатом KMnO_4 . При нагріванні калій перманганату з амоній або калій оксалатом, чи оксалатною кислотою в середовищі сульфатної кислоти спостерігається знебарвлення розчину внаслідок відновлення йонів MnO_4^- до Mn^{2+} :



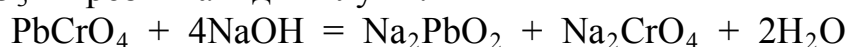
Виконання реакції. До 4 крапель розчину амоній або калій оксалату, або оксалатної кислоти додають 5 крапель сульфатної кислоти і суміш нагрівають до 70–80 °С. До отриманого гарячого розчину додають краплями розчин калій перманганату і спостерігають його знебарвлення.

Виявлення CrO_4^{2-} -іонів

18. Реакція з йонами Ag^+ , Ba^{2+} та Pb^{2+} . Із йонами Ag^+ , Ba^{2+} та Pb^{2+} хромат-іон CrO_4^{2-} утворюють важкорозчинні сполуки. Ag_2CrO_4 – осад цеглисто-червоного кольору, розчинний в HNO_3 і у розчині амоніаку:



BaCrO_4 – жовтий осад, розчинний в HNO_3 , PbCrO_4 – жовтий осад, розчинний в HNO_3 і в розчинах їдких лугів:

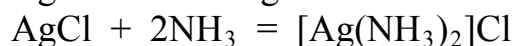
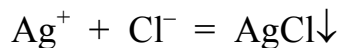


4.3. Якісні реакції аніонів II аналітичної групи

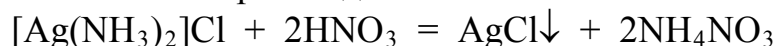
До другої групи аніонів належать йони, що утворюють з йонами Аргентуму солі, які погано розчинні у воді й нітратній кислоті – хлорид-іон, йодид-іон, бромід-іон, сульфід-іон та ін. Груповим реактивом на аніони II групи є аргентуму нітрат у середовищі нітратної кислоти. Барій дилорид не осаджує аніони II групи. Солі аніонів II групи з катіонами I групи безбарвні.

Виявлення Cl^- -іонів

19. Реакція з аргентум нітратом. Аргентум нітрат утворює з Cl^- -іонами сироподібний білий осад, розчинний у розчині амоніаку, нерозчинний у розведених кислотах:



При дії HNO_3 комплексний іон розкладається:

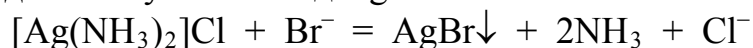


☞ AgCl розчиняється у розчинах $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ на відміну від аргентум бромиду AgBr і аргентум йодиду AgI з утворенням дуже стійких комплексів $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ і $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.

Виконання реакції. До 2 крапель розчину натрій хлориду додають 2 краплі розчину аргентум нітрату. До утвореного білого осаду додають концентрований розчин амоніаку до повного розчинення осаду. Отриманий

розчин підкислюють концентрованою нітратною кислотою і спостерігають випадання білого осаду.

☞ Виявлення Cl^- -іонів за наявності Br^- і I^- -іонів. На відміну від AgCl ($\text{ДР} = 1,56 \cdot 10^{-10}$), AgI практично нерозчинний у розчині амоніаку ($\text{ДР} = 1,5 \cdot 10^{-16}$), а AgBr ($\text{ДР} = 7,7 \cdot 10^{-13}$) розчиняється у розчині амоніаку і заважає виявленню Cl^- -іонів аргентум нітратом. Щоб зменшити розчинність AgBr , осад AgCl , AgBr , AgI обробляють 12 %-ним розчином $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, при цьому AgCl перейде в розчин у вигляді $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Після вилучення осаду в центрифугаті (фільтраті) виявляють Cl^- -іони розчином KBr . При наявності Cl^- -іонів випадає жовтуватий осад AgBr :



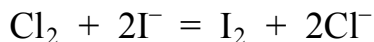
20. Реакції з сильними окисниками. Під дією сильних окисників типу MnO_2 , KMnO_4 , PbO_2 у кислому середовищі Cl^- -іони окиснюються до вільного хлору:



або



Cl_2 виявляють за запахом або посинінням йод-крохмального паперу:



Заважають Br^- , I^- -іони.

Виконання реакції. До суміші, що містить 4–5 крапель калій хлориду і 2–3 краплі розбавленої сульфатної кислоти, додають кілька крапель розчину KMnO_4 . Реакційну суміш нагрівають і спостерігають знебарвлення розчину.

Виявлення Br^- -іонів

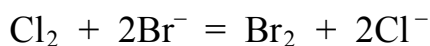
21. Реакція з аргентум нітратом. Аргентум нітрат осаджує жовтуватий осад AgBr , нерозчинний в HNO_3 , розчинний в концентрованих розчинах NH_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ та KCN з утворенням $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$, $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ відповідно.

Виконання реакції. До 4 крапель натрій броміду додають стільки ж аргентум нітрату. Розчин з осадом ділять на дві частини, до однієї додають розчин натрій тіосульфату, а до другої – концентрований розчин амоніаку і порівнюють розчинення осаду AgBr в обох пробірках.

22. Реакції з сильними окисниками. Окисники типу KMnO_4 , MnO_2 , NaClO , хлорна вода у кислому середовищі окиснюють Br^- -іони до вільного бромиду, який добре екстрагується CCl_4 , CHCl_3 , CS_2 або етером (ефіром), забарвлюючи їх у бурий колір:



або

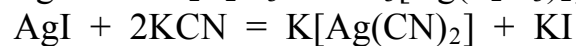
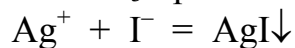


Виконання реакції. До 3–4 крапель натрій броміду додають 2–3 краплі розчину сульфатної кислоти і 2–3 краплі калій перманганату. Пробірку нагрівають і спостерігають зникнення рожевого забарвлення калій перманганату. Потім у пробірку наливають 0,5 см³ органічного розчинника, пробірку енергійно струшують і спостерігають забарвлення шару органічного розчинника в жовтий колір.

Заважають Γ -іони.

Виявлення Γ -іонів

23. Реакція з аргентум нітратом. Аргентум нітрат осаджує жовтий осад AgI, нерозчинний в HNO₃ і розчині амоніаку, розчинний в Na₂S₂O₃ і KCN:



Виконання реакції. До 2 крапель калій йодиду додають стільки ж аргентум нітрату. Спостерігають випадання світло-жовтого осаду і перевіряють його розчинення в розчині натрій тіосульфату

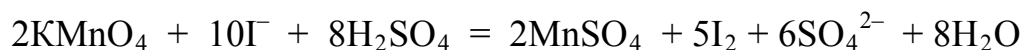
24. Реакція з плюмбум динітратом або ацетатом. Солі Pb²⁺ осаджують жовтий осад PbI₂:



Осад розчиняється у гарячій воді і випадає при охолодженні у вигляді золотистих пластівців.

Виконання реакції. До 3 крапель розчину калій йодиду додають 2–3 краплі розчину солі Плюмбуму(II). До утвореного жовтого осаду додають 1 см³ води, 2–3 краплі ацетатної кислоти і нагрівають суміш до повного розчинення осаду. Осад охолоджують і спостерігають утворення золотистих кристалів солі PbI₂.

25. Реакції з сильними окисниками. Окисники типу KMnO₄, CrO₄²⁻, NaClO, хлорна вода у кислому середовищі окиснюють Γ -іони до вільного йоду:

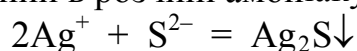


Виконання реакції. До 3–4 крапель натрій йодиду додають 2–3 краплі розчину сульфатної кислоти і 2–3 краплі калій перманганату. Пробірку нагрівають до зникнення рожевого забарвлення калій перманганату. Потім на фільтрувальний папір наносять 2–3 краплі 1% розчину крохмалю і 2–3 краплі розчину з пробірки. У присутності йоду виникає синє забарвлення.

↳ Зверніть увагу, що у присутності лише іонів Cl⁻ під час реакції окиснення з калій перманганатом, розчин знебарвиться, у присутності Br⁻ або Γ -іонів – забарвиться у жовтуватий колір, але при цьому, якщо у розчині присутні йони Γ , то при нанесенні цього розчину на фільтрувальний папір змочений крохмалем буде спостерігатись посиніння.

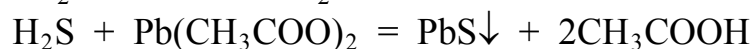
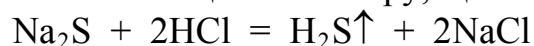
Виявлення S²⁻-іонів

26. Реакція з аргентум нітратом. Аргентум нітрат утворює з сульфід-іонами чорний осад, нерозчинний у розведеній HNO₃ на холоді, розчинний в ній при нагріванні, нерозчинний в розчині амоніаку:



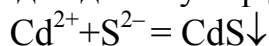
Виконання реакції. До 2 крапель натрій сульфіді доддають стільки ж аргентум нітрату. Спостерігають випадання чорного осаду і перевіряють його розчинність.

27. Реакція з кислотами. Кислоти (сульфатна, хлоридна) при дії на сульфіді розкладають їх з утворенням H₂S, який виявляють за характерним запахом та почорнінням свинцевого паперу, що містить Pb²⁺-іони:

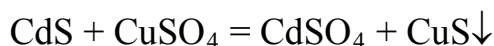


Виконання реакції. Реакцію виконують у витяжній шафі, оскільки сірководень дуже отруйний. У тигель вміщують кілька крапель розчину сульфіді і доддають 2–3 краплі розбавленої H₂SO₄ або HCl. Зверху кладуть предметне скло з фільтрувальним папером, змоченим розчином солі Плюмбуму(II). Спостерігають почорніння папірця.

28. Реакція з солями Кадмію. Розчинні солі Кадмію утворюють із сульфідіми яскраво-жовтий осад кадмій сульфіді:



Якщо на отриманий осад подіяти розчином CuSO₄, він почорніє внаслідок утворення CuS :



☝ Реакція дуже характерна для сульфід-іонів.

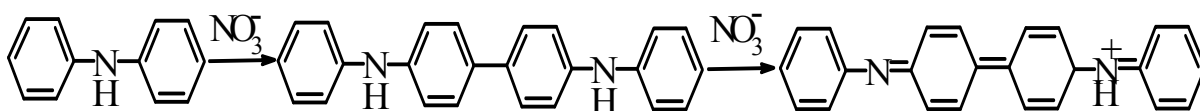
Виконання реакції. До 3 крапель розчину натрій сульфіді доддають 3 краплі розчину солі Кадмію. Суміш центрифугують і центрифугат зливають. До осаду доддають 2–3 краплі розчину купрум сульфаті. Спостерігають зміну яскраво-жовтого забарвлення осаду на чорне.

4.4. Якісні реакції аніонів III аналітичної групи

До третьої аналітичної групи відносять аніони NO₃⁻, NO₂⁻, ClO⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻, CH₃COO⁻. Ці аніони не осаджуються барій хлоридом і аргентум нітратом і, таким чином, не мають групового реактиву. Крім CH₃COO⁻-іонів, усі аніони цієї групи є аніонами-окиснювачами.

Виявлення NO₃⁻-іонів

29. Реакція з дифеніламіном. Дифеніламін (C₆H₅)₂NH у сильнокислому середовищі з NO₃⁻-іонами утворює сполуку інтенсивного синього кольору, яка при подальшому окисненні переходить у сполуку білого кольору:



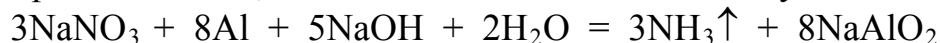
Реакція з дифеніламіном застосовується також для виявлення MnO_4^- та NO_2^- -іонів. Чутливість реакції 0,5 мкг.

Виконання реакції. У пробірку вносять кілька крапель розчину натрій нітрату і по стінках пробірки краплями додають розчин дифеніламіну. При наявності в розчині аніонів NO_3^- на стінках пробірки утворюється сполука синього кольору. При збовтуванні розчину синє забарвлення зникає внаслідок подальшого окиснення дифеніламіну (рисунок 4.1).

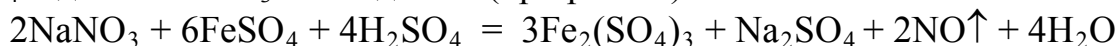


Рис. 4.1. Реакція NO_3^- -іонів з дифеніламіном

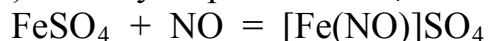
30. Реакція відновлення. При відновленні NO_3^- -іонів алюмінієм або цинком утворюється аміак, який виявляється вологим лакмусовим папером:



FeSO_4 відновлює NO_3^- -іони до NO (при $\text{pH} < 7$):



Нітроген (II) оксид утворює з FeSO_4 комплексну сполуку бурого кольору:

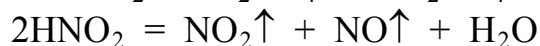
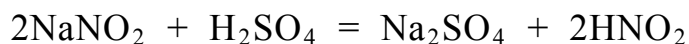


Чутливість – 2,5 мкг.

Виконання реакції. До 2–3 крапель свіжоприготованого розчину FeSO_4 додають 2 краплі розчину натрій нітрату й охолоджують пробірку під водою. Обережно по стінці пробірки додають 2–3 краплі концентрованої H_2SO_4 . На межі дотику рідин утворюється буре кільце.

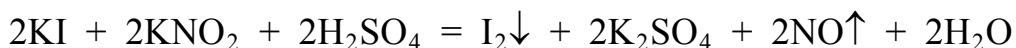
Виявлення NO_2^- -іонів

31. Реакція з кислотами. Розведені кислоти, наприклад, сульфатна (сірчана) кислота, розкладають усі нітрیتی на холоді з виділенням оксидів нітрогену:



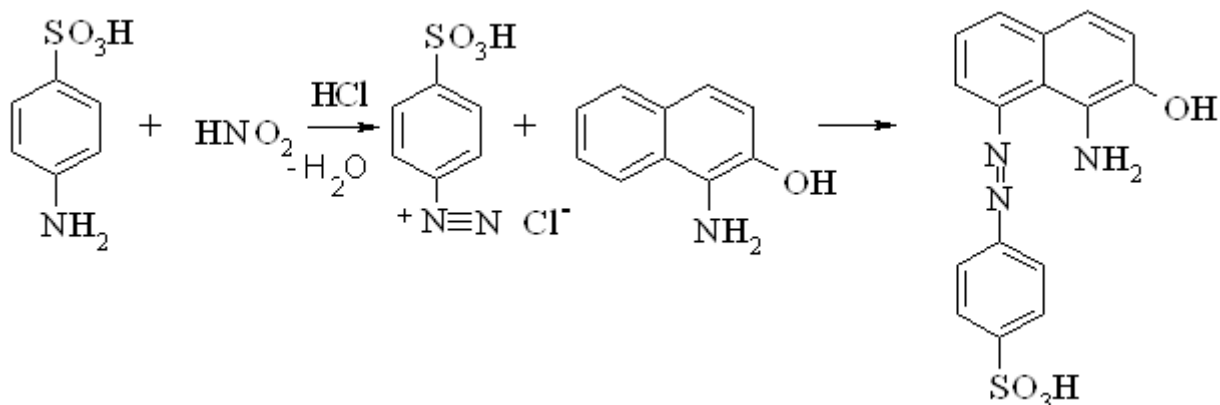
Виконання реакції. До 3 крапель розчину натрій нітриту додають 4 краплі розбавленої сульфатної кислоти. Бурий газ, що виділяється, зручно спостерігати на фоні білого паперу.

32. Реакція з калій йодидом. Калій йодид взаємодіє з нітритами за рівнянням:



Виконання реакції. На йодкрохмальний папірець наносять краплю розчину натрій нітриту і краплю розчину сульфатної кислоти. Спостерігають за утворенням синьої плями.

33. Реакція з сульфоніловою кислотою і 1-аміно-2-нафтолом (реактив Грісса). Реакція протікає з утворенням азобарвника яскраво-червоного кольору:



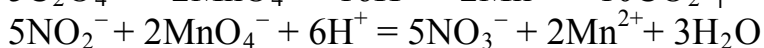
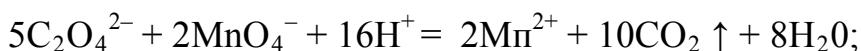
Чутливість реакції – 0,01 мкг.

Виконання реакції. У пробірку вміщують 3 краплі дистильованої води, додають 1 краплю нітриту натрію і 1–2 краплі реактиву Грісса.

☝ Реакція дуже чутлива і використовується для виявлення нітритів у питній воді.

Виявлення MnO_4^- -іонів

34. Реакція з відновниками (оксалатною кислотою $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, натрій нітритом NaNO_2). Відновники у кислотному середовищі відновлюють йони MnO_4^- , які мають червоно-фіолетове забарвлення, до безбарвних іонів Мангану(II):

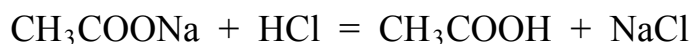


Виконання реакції. До 4 крапель оксалатної кислоти додають 5 крапель сульфатної кислоти і нагрівають суміш до 80 °С. До гарячого розчину краплями додають розчин калій перманганату і спостерігають його знебарвлення.

До 1–2 крапель розчину калій перманганату додають 2–3 краплі розчину сульфатної кислоти, нагрівають до появи випарів і краплями додають розчин натрій нітриту. Червоно-фіолетове забарвлення іонів MnO_4^- зникає.

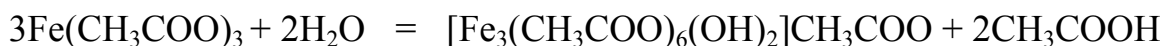
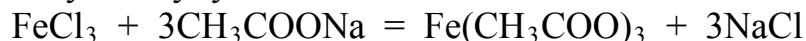
Виявлення CH_3COO^- -іонів

35. Реакція з сильними кислотами. Сильні кислоти виділяють із ацетатів оцтову кислоту, яка має характерний запах:



Виконання реакції. До 4 крапель розчину ацетату добавляють 5 крапель мінеральної кислоти. З'являється характерний запах оцту.

36. Реакція з ферум трихлоридом. Ферум трихлорид переводить ацетати у комплексну сполуку:



Спочатку утворюється осад червоно-бурого ферум (III) ацетату, який при розведенні водою перетворюється у комплексну сполуку.

Виконання реакції. До 2 см³ нейтрального розчину калій ацетату добавляють 0,2 см³ розчину ферум(III) хлориду. З'являється червоно-буре забарвлення, яке зникає при добавлянні розбавлених мінеральних кислот.

4.5 Аналіз суміші аніонів I, II, III аналітичних груп

➤ Попередні досліджування

☞ **Визначають реакцію середовища досліджуваного розчину.** Якщо середовище кисле (pH < 7), то відсутні CO₃²⁻, NO₂⁻, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻-аніони, солі яких розкладаються кислотами. Якщо реакція середовища лужна (pH > 7), то можуть бути присутні всі ці та інші аніони. Тоді проводять попередні досліди. Для цього у пробірку вносять кілька крапель розчину, що аналізують, 0,5 см³ розчину сульфатної (сірчаної) кислоти з C_H=2, суміш перемішують (можна підігріти, не доводячи до кипіння). Виділення газу свідчить про наявність одного або кількох аніонів – CO₃²⁻, NO₂⁻, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻. За запахом і кольором газів виявляють окремі аніони – запах тухлих яєць свідчить про наявність йону S²⁻, запах сірчастого газу SO₂, як при запалюванні сірників, свідчить про наявність сульфід- і тіосульфат-іонів або одного з них, запах оцту свідчить про наявність ацетат-іонів, бурий колір газу вказує на присутність нітрит-іонів. Якщо гази не виділяються, то такі аніони, скоріш за все, відсутні.

☞ **Виявляють аніони-окисники.** Якщо розчин, що аналізують, безбарвний, то відсутні MnO₄⁻, Cr₂O₇²⁻, CrO₄²⁻- іони. Проводять дослід на аніони-окисники. У пробірку додають 0,25–0,5 см³ розчину, підкислюють розчином хлоридної кислоти з C_H=2, додають 2–3 краплі 1%-ного розчину крохмалю і 0,25 см³ розчину KI. Посиніння розчину свідчить про наявність у розчині одного або декількох йонів-окисників – NO₂⁻, NO₃⁻, AsO₄³⁻, MnO₄⁻, CrO₄²⁻-іонів.

☞ **Виявляють аніони-відновники.** До 0,25–0,5 см³ досліджуваного розчину добавляють розчин сульфатної (сірчаної) кислоти з C_H=2 до pH=7, потім ще 0,5 см³ надлишку кислоти і краплями розчин KMnO₄ з C_H=0,1. Знебарвлення розчину KMnO₄ свідчить про наявність сульфід-іонів S²⁻, сульфід-іонів SO₃²⁻, тіосульфат-іонів S₂O₃²⁻ та нітрит-іонів NO₂⁻. Якщо розчин знебарвлюється лише при нагріванні, то це свідчить, що в ньому можуть бути оксалат-іони C₂O₄²⁻, Cl⁻-іон. Якщо після нагрівання розчин набуває жовтого забарвлення, то можуть бути наявні Br⁻ або I⁻ іони.

➤ **Встановлення аналітичної групи**

☞ **Виявлення аніонів першої аналітичної групи.** До 0,25–0,5 см³ розчину (рН=7) додають 0,25–0,5 см³ розчину BaCl₂. Утворення осаду свідчить про наявність аніонів першої аналітичної групи. Осад, що утворився при дії барій дихлориду, перемішують з розчином і частину суміші відливають у чисту пробірку. До цієї проби додають хлоридної кислоти з C_H=2 до кислої реакції і 1 см³ надлишку кислоти. Якщо осад повністю розчинився, це свідчить про відсутність сульфат-іонів. До другої проби з осадом барієвих солей додають оцтової кислоти. Якщо осад розчинився повністю, це означає, що в досліджуваному розчині крім сульфат-іонів відсутні і аніони другої підгрупи першої групи: SO₃²⁻, CrO₄²⁻, C₂O₄²⁻, F⁻. Якщо осад не розчинився, це свідчить про наявність одного або декількох з цих аніонів. Після таких попередніх досліджень проводять окремі дослідження характерними реакціями (див. реакції 1–18) на кожний аніон, відсутність якого не доведено.

☞ **Виявлення аніонів другої аналітичної групи.** До 0,25–0,5 см³ розчину додають 0,25–0,5 см³ розчину AgNO₃. Якщо утворився осад, який не розчиняється при додаванні нітратної кислоти, це вказує на присутність аніонів II групи. Якщо осад повністю розчиняється в присутності нітратної кислоти, то це свідчить, що аніонів II групи немає. Якщо утворився чорний осад, то це вказує на присутність сульфід-іонів. Після цього в окремих пробах проводять характерні реакції на виявлення аніонів II групи (див. реакції 19–28). Виявленню аніонів Cl⁻, Br⁻, I⁻ заважають аніони S²⁻, які попередньо необхідно вилучити. Для цього до 0,25–0,5 см³ розчину (рН = 7 або рН>7) приливають розчин ZnSO₄, вміст пробірки нагрівають, осад ZnS відокремлюють фільтруванням і у фільтраті виявляють аніони Cl⁻, Br⁻, I⁻.

☞ **Аніони третьої аналітичної групи** виявляють індивідуальними реакціями (див. реакції 29–36).

Контрольні питання.

1. На скільки аналітичних груп і за якими ознаками поділяють аніони?
2. Скільки і які підгрупи виділяють у першій групі аніонів?
3. Як довести, що білий осад, отриманий після додавання AgNO₃, є осадом AgCl?
4. Які окисники можна використати для виявлення хлорид-іонів?
5. Після дії на досліджуваний розчин хлорної води шар хлороформу забарвився в червоно-фіолетовий колір. Про наявність яких аніонів це свідчить?
6. Яка реакція найбільш характерна на карбонат-іони?
7. При дії AgNO₃ на досліджуваний розчин випадає світло-жовтий осад, який не розчиняється в розбавленій HNO₃. Як перевірити, які аніони наявні у розчині?
8. Яку реакцію використовують для виявлення нітрит-іонів у питній воді?
9. За наявності яких аніонів не можна виявити нітрат-іони реакцією з дифеніламіном?
10. Яка реакція найбільш характерна для виявлення ацетат-іону?

5. ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДІВ ЯКІСНОГО ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

5.1. Систематичний аналіз невідомої неорганічної речовини

Першим етапом якісного дослідження складного неорганічного матеріалу є попередні дослідження, результати яких дають можливість визначити напрям подальшої роботи. Досліджуваний зразок може бути розчином або твердою речовиною. Якщо досліджуваний зразок є розчином, то його ділять на три частини: одну частину використовують для попередніх дослідів, другу – для проведення основного аналізу, третю частину використовують для повторного дослідження. Потім відбирають від частини розчину призначеної для основного аналізу пробу і виконують аналіз за описаною нижче схемою.

Якщо досліджуваний зразок тверда речовина, слід його спочатку старанно оглянути. Оглядом можна встановити металічний або неметалічний характер має проба. Якщо проба неметалічна (аналіз металічної проби див. нижче), звертають увагу на її колір і кристалічну структуру. Синє або блакитне забарвлення зразка вказує на можливу присутність у ньому йонів Купруму, зелене забарвлення – йонів Ніколу, рожеве – солей Кобальту тощо.

Розглянувши зразок під мікроскопом, можна встановити його однорідність або неоднорідність і, таким чином, зробити попередній висновок про те, чи є досліджуваний матеріал індивідуальною сполукою чи сумішшю кількох речовин.

Для подальшої роботи твердий досліджуваний матеріал необхідно подрібнити, щоб відібрана для аналізу проба була однорідна і відображала справжній хімічний склад усього матеріалу. Зразок розтирають у фарфоровій ступці на дрібний порошок. Для подрібнення твердого матеріалу окремі шматочки спочатку розбивають у сталевій ступці, а потім закінчують розтирання в агатовій ступці.

Для подальшого аналізу готують розчин подрібненого зразка, попередньо підібравши розчинник. Для цього беруть невеликі кількості зразку (на кінчику ножа) і розчиняють їх у воді або кислотах. Підібравши розчинник, розчиняють 0,5–1 г проби в 20–25 см³ цього розчинника.

Аналіз зразка розчинного у воді

Розчинення у воді. Розчиняють зразок у холодній воді, якщо він не розчиняється у холодній воді, то у гарячій воді. Після повного розчинення визначають лакмусом реакцію утвореного розчину. Кисла реакція свідчить про наявність вільних кислот, кислих солей або солей слабких основ і сильних кислот, які легко гідролізуються. Лужна реакція розчину буде тоді, коли в розчині містяться вільні луги, середні та кислі солі слабких кислот і сильних основ. Слід звернути увагу також на колір утвореного розчину: жовтий колір вказує на присутність катіонів Феруму(III), рожевий – Кобальту(II), яскраво-зелений – Ніколу(II), блакитний – Купруму(II), зелений – Хрому (III).

Утворений розчин аналізують на всі катіони та аніони.

☞ Дослідження на катіони першої аналітичної групи

До 0,5 см³ розчину, який аналізують, приливають 0,5 см³ розчину Na₂CO₃. Якщо осад не випав, то в розчині присутні лише катіони першої аналітичної групи (NH₄⁺, K⁺, Na⁺, Li⁺), тому що всі інші катіони утворюють осад з Na₂CO₃. Із нової проби виявляють катіони першої аналітичної групи (див. систематичний аналіз I групи катіонів).

☞ Дослідження на катіони другої аналітичної групи

Якщо при дії Na₂CO₃ випадає осад, то нову порцію розчину обробляють розчином HCl з C_H=2. Осад, що утворюється при дії HCl, відокремлюють центрифугуванням, промивають водою і виявляють у ньому катіони другої аналітичної групи (Ag⁺, Hg₂²⁺, Pb²⁺) (див. систематичний аналіз II групи катіонів).

☞ Дослідження на катіони третьої аналітичної групи

До 0,5 см³ розчину, який аналізують, приливають розчин сульфатної (сірчаної) кислоти з C_H = 2 і нагрівають. Якщо осад випав, то це свідчить про наявність катіонів третьої аналітичної групи (Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺), які виявляють за допомогою характерних реакцій (див. систематичний аналіз III групи катіонів).

☞ Дослідження на катіони четвертої аналітичної групи

Якщо при дії розчину HCl та H₂SO₄ осад не утворюється, то до 0,5 см³ розчину добавляють надлишок розчину NaOH. Розчинення осаду, що утворився від добавляння перших крапель NaOH, в надлишку лугу свідчить про наявність катіонів четвертої аналітичної групи (Al³⁺, Cr³⁺, Zn²⁺, Sn²⁺, Sn (IV)) (див. систематичний аналіз IV групи катіонів).

☞ Дослідження на катіони п'ятої аналітичної групи

Якщо при дії розчину NaOH на розчин, що аналізують, утворюється осад, який не розчиняється у надлишку лугу, то це свідчить про наявність катіонів V аналітичної групи (Fe²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Bi³⁺, Mn²⁺) (див. систематичний аналіз V групи катіонів).

☞ Дослідження на катіони шостої аналітичної групи

До 0,5 см³ розчину, що аналізують, добавляють краплями розчин амоніаку. Якщо утворюється осад, який розчиняється у надлишку амоніаку, то це свідчить про наявність катіонів шостої аналітичної групи (Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺) (див. систематичний аналіз VI групи катіонів).

☞ Дослідження на аніони першої аналітичної групи.

До 0,5 см³ нейтрального або слабколужного розчину добавляють 0,5 см³ розчину BaCl₂. Якщо осад випадає, то це свідчить про наявність аніонів першої аналітичної групи, які виявляють характерними реакціями (див. аналіз суміші аніонів).

☞ Дослідження на аніони другої аналітичної групи

До 0,5 см³ розчину, який досліджують, приливають краплями розчин AgNO₃. Випадання осаду свідчить про наявність аніонів другої аналітичної групи, які виявляють характерними реакціями (див. аналіз суміші аніонів).

☞ *Дослідження на аніони третьої аналітичної групи.*

Якщо від дії розчинів BaCl_2 і AgNO_3 осаді не випали, то, можливо, присутні аніони третьої аналітичної групи, які виявляють характерними реакціями.

Іноді на перший погляд здається, що речовина не розчиняється у воді, але може бути і так, що частина речовини розчинилась, а частина залишилась нерозчинною. У такому разі нерозчинний залишок відфільтровують і кілька краплин фільтрату обережно випаровують досуха. Речовину можна вважати такою, що не розчиняється у воді, якщо після випаровування не залишається ніякого сухого залишку. Якщо сухий залишок залишається, то фільтрат досліджують окремо за описаною схемою аналізу зразка розчинного у воді, а тверду речовину, яка не розчиняється у воді пробують розчинити в кислотах.

Якщо зразок не розчиняється у воді, його розчиняють в кислотах.

Розчинення в кислотах. Розчиняють речовину в хлоридній кислоті ($\text{Cн}=2$) при звичайній температурі і, якщо потрібно, при нагріванні, а потім, якщо зразок не розчиняється, пробують розчинити його в концентрованій HCl також без та при нагріванні. Уважно стежать за явищами, що відбуваються при розчиненні. Наприклад, карбонати, які не розчиняються у воді, при розчиненні в кислотах бурхливо виділяють вуглекислий газ. Запах сірководню або сірчистого газу вказує на присутність сульфідів, сульфітів або тіосульфатів металів. Виділення бурого газу може свідчити про наявність в пробі нітритів або одночасно нітратів і аніонів-відновників. У соляній кислоті не розчиняється ряд сполук, на які діє нітратна кислота, наприклад сульфіді Купруму(II), Гідраргірису(II), Бісмуту(III). Тому, незалежно від проб із хлоридною кислотою, другу частину речовини розчиняють в нітратній кислоті.

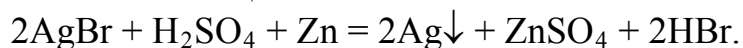
В обох випадках слід позбутися надлишку введеної кислоти випарюванням, бо цей надлишок заважатиме осадженню сульфідів деяких металів сірководнем. Але випарювання хлориднокислих розчинів може призвести до втрати ряду елементів, хлориди яких леткі, наприклад AsCl_3 , HgCl_2 та ін.

Якщо речовина не розчиняється і в нітратній кислоті, тоді розчиняють її в царській горілці. У царській горілці розчиняється, наприклад, гідраргірум сульфід, на який не діє розведена нітратна кислота.

Якщо в попередніх дослідах встановлено розчинність зразка в кислотах, 0,5г речовини обробляють розчином нітратної кислоти ($\text{Cн}=2$) (або концентрованої HNO_3 чи її сумішшю з HCl) і розчин обережно випарюють досуха, стежачи за тим, щоб сухий залишок не піддавався дії високої температури, бо при високій температурі нітрати важких металів розкладаються і утворюються оксиди, які погано розчиняються в кислотах. Сухий залишок розчиняють потім у хлоридній кислоті ($\text{Cн}=2$). Якщо в зразку містяться йони Плюмбуму(II) або Аргентуму, в осаді залишаються хлориди цих металів. Осад відфільтровують. Фільтрат і осад досліджують за загальною схемою аналізу суміші катіонів усіх шести груп.

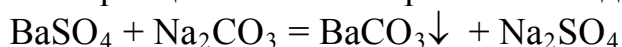
Частина проби, що не розчиняється в нітратній кислоті або в суміші нітратної і хлоридної кислот, може складатися з галогенідів Аргентуму AgCl , AgBr , AgI , сульфатів Барію, Стронцію і Плюмбуму, прожарених або природних оксидів Алюмінію, Феруму(III), Хрому(III), Стануму(IV), оксиду Силіцію(IV), деяких природних силікатів та мінералів.

Щоб розчинити галогеніди срібла, речовину обробляють розчином сірчаної кислоти і металічним цинком:



Відновлене металічне срібло відділяють фільтруванням і розчиняють в нітратній кислоті, після чого катіони Аргентуму легко виявити в цьому розчині характерною реакцією. Фільтрат використовують для виявлення йонів I^- , Br^- та Cl^- .

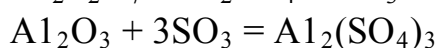
Сульфати барію і стронцію кип'яють з розчином соди:



Таку обробку повторюють кілька разів, декантуючи щоразу розчин з осаду і додаючи свіжий розчин соди. Осад карбонатів промивають водою і розчиняють у хлоридної кислоти ($\text{Cн}=2$), після чого виявляють катіони Барію і Стронцію характерними реакціями.

Плюмбум(II) сульфат розчиняють у 30% розчині амоній ацетату, а потім виявляють катіони Плюмбум(II) за допомогою розчину хромату Калію.

Нерозчинні оксиди Алюмінію, Феруму(III) змішують з надлишком KHSO_4 , нагрівають суміш до температури $500-600^\circ\text{C}$ у фарфоровому або платиновому тиглі до утворення прозорого сплаву. При цьому відбуваються такі хімічні реакції:



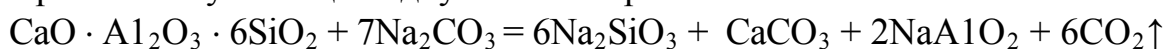
Сплав охолоджують, розчиняють у гарячій воді, а потім виявляють у добутому розчині катіони Алюмінію та Феруму(III) характерними реакціями.

Щоб перевести в розчин оксиди Стануму, їх сплавляють з надлишком (1:6) суміші сірки і карбонату натрію:



Сплав розчиняють у гарячій воді й досліджують розчин тіосолей за звичайною схемою аналізу катіонів V групи.

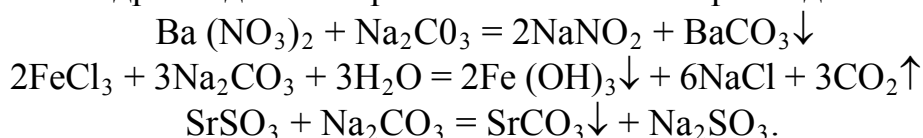
Оксид Силіцію (IV) і силікати, які не розчиняються в кислотах, сплавляють з надлишком (1:6) соди або суміші Na_2CO_3 і K_2CO_3 . Сплавляти краще в платиновому тиглі. Спочатку слід обережно нагрівати тигель, поки не припиниться енергійне виділення CO_2 , а потім – сильніше, до утворення прозорого сплаву. Реакція відбувається за рівнянням:



Сплав охолоджують, обробляють концентрованою хлоридною кислотою і випарюють досуха. Сухий залишок розчиняють в хлоридній кислоті ($\text{Cн}=2$ і відфільтровують нерозчинну H_2SiO_3 . В утвореному розчині виявляють катіони

Кальцію, Алюмінію, Феруму(III) та інші, які були в силікаті. Осад, що не розчиняється в кислоті, є кремнієвою кислотою.

Добутий таким чином розчин досліджуваної речовини в кислотах, не можна безпосередньо використати для аналізу аніонів. З одного боку, ряд аніонів при обробці зразка кислотами втрачається у вигляді газів, наприклад SO_2 , H_2S , CO_2 та ін. Крім того, виявленню аніонів часто заважають присутні в розчині катіони. Тому для аналізу на аніони приготують спеціальний розчин: до досліджуваного розчину або твердої речовини додають концентрований розчин карбонату натрію, суміш кип'ятять і осад відфільтровують. При такій обробці переважна більшість сполук перетворюється в гідроксиди або карбонати металів. Наприклад:

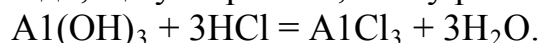


У фільтраті містяться розчини солей усіх аніонів з лужними металами, за винятком фосфатів, фторидів, сульфідів і галогенідів, які можуть залишитися в осаді у вигляді $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, CaF_2 , CuS , AgI тощо.

Крім того, у розчин переходить також Арсен, Алюміній, Станум, Стийбій у вигляді NaAsO_2 , Na_3AsO_4 , NaAlO_2 , Na_2SnO_3 , NaSbO_3 , а також частково Купрум у формі комплексної сполуки. Позбутися цих елементів (за винятком сполук Арсену) можна обережною нейтралізацією розчину ацетатною або хлоридною кислотою. У нейтральному розчині осаджуються відповідні гідроксиди, наприклад:



При нейтралізації треба стежити за тим, щоб не додати надлишок кислоти, бо тоді гідроксиди, що утворилися, знову розчиняться:



З другого боку, можна втратити деякі аніони внаслідок їх розкладання кислотами, наприклад:



Нейтралізований розчин відфільтровують від осаду, а фільтрат використовують для виявлення аніонів за схемою аналізу суміші аніонів I-III групи (див. вище).

В осаді після обробки речовини розчином карбонату натрію можуть міститися йони PO_4^{3-} , S^{2-} , F^- , I^- , Br^- .

Щоб виявити фосфат-іони, частину осаду розчиняють в нітратній кислоті і додають до розчину молібденову рідину (реакція 15 на аніони). Жовтий осад вказує на присутність аніонів PO_4^{2-} .

Сульфід-іони виявляють, обробляючи частину осаду розведеною сульфатною кислотою. Сірководень, що виділяється, виявляють за запахом або за почорнінням фільтрувального паперу, змоченого розчином плюмбум(II) ацетату.

Щоб виявити фторид-іон, осад висушують і обробляють концентрованою сульфатною кислотою; силіцій фторид, що виділяється, виявляють відповідно

характерною реакцією. Нарешті, йони Γ , Vg^- виявляють, як описано в аналізі суміші аніонів II аналітичної групи.

5.2. Аналіз металів і сплавів

Найчастіше використовуються в техніці наступні сплави:

✓ *Сплави на основі заліза* – чавуни, звичайні й леговані сталі. Основним компонентом цих сплавів є залізо. У легованих сталях містяться значні кількості Марганцю, Хрому, Нікелю, Кобальту, Купруму, Титану, Ванадію, Молібдену, Вольфраму тощо. З неметалів звичайно присутні Сульфур, Кремній і Фосфор. Останні елементи перебувають тільки у вигляді домішок, тому їх якісне виявлення тут не розглядається.

✓ *Сплави на основі міді* – бронзи і латуні. Основний компонент їх – мідь. Бронзами найчастіше називають сплави міді з оловом, латунями називають сплави міді з цинком. В цих сплавах можуть бути в невеликих кількостях також інші елементи, наприклад Ферум, Стибій, Манган, Фосфор, Плюмбум, Алюміній, Нікель, Кадмій тощо.

✓ *Сплави на основі алюмінію*. Крім основного компонента – алюмінію, в них містяться в більшій або меншій кількості Магній, Цинк, Купрум, Ферум, Станум.

✓ *Сплави на основі олова і свинцю*. До цих сплавів відносяться різні припої. В цих сплавах крім основного металу (олова або свинцю) можуть бути в невеликих кількостях Стибій, Купрум, Кадмій тощо.

Наведена характеристика дуже орієнтовна і не охоплює всієї різноманітності матеріалів цього типу.

Належність сплаву до одного з названих типів можна встановити частково за його зовнішнім виглядом. Сплави міді мають жовтий колір, сплави алюмінію і олова – білий, сплави заліза – темний колір і т. д. Питома вага їх теж різна. Найлегші – сплави алюмінію, їх досить легко розпізнати за цією ознакою. Надійніші дані дістають після проведення попередніх дослідів. Так, переважна більшість чавунів і сталей розчиняється в розведених сульфатній або хлоридній кислотах. Навпаки, концентрована нітратна кислота часто пасивує їх (метал або сплав вкривається з поверхні тонкою плівкою оксидів і перестає розчинятись у кислотах).

Щоб пересвідчитися, що основою сплаву є залізо, крупинку сплаву розчиняють у розведеній сульфатній кислоті, додають краплину HNO_3 і нагрівають суміш. Утворений розчин дає з роданідом амонію інтенсивно-червоне забарвлення роданіду Феруму(III).

Сплави міді не розчиняються в сульфатній і хлоридній кислотах, але розчиняються в нітратній кислоті. Для перевірки крупинку сплаву поміщають у нітратну кислоту і додають до розчину надлишок амоніаку. Утворюється аміакат Купруму(II) інтенсивно-синього кольору.

Характерною особливістю сплавів алюмінію є їх розчинність у їдких лугах:



Бурхливе виділенням водню дає змогу легко розпізнати сплави алюмінію. В їдкому лузі також розчиняються олово і цинк, які часто бувають

в алюмінієвих сплавах. Сплави алюмінію розчиняються також у сульфатній і хлоридній, але пасивуються концентрованою нітратною кислотою.

Сплави олова при дії нітратної кислоти перетворюються в нерозчинну олов'яну кислоту. В осаді залишається також HSbO_3 , а решта компонентів сплаву – Плюмбум, Купрум, Ферум, Цинк та інші – переходить у розчин.

Аналіз різних типів сплавів

☞ *Сплави на основі заліза.* Приблизно 0,5 г сплаву нагрівають з розведеною сульфатною кислотою доти, поки не перестане виділятися водень. Часто після цього залишається сірий або чорний осад карбідів Феруму і Хрому. Для їх окиснення додають концентровану нітратну кислоту і нагрівають суміш, поки залишиться невеликий білий осад H_2SiO_3 або проба повністю розчиниться. Розчин фільтрують (якщо треба), фільтрат випарюють до появи білої пари SO_3 , щоб позбутися надлишку нітратної кислоти. Після охолодження залишок обережно розчиняють у воді і в добутому розчині виявляють йони Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} та інші за схемою, описаною при аналізі V–VI груп катіонів.

☞ *Сплави на основі міді.* Близько 0,5 г сплаву розчиняють в нітратній кислоті (1:1) при нагріванні. Після обробки сплаву кислотою може залишитися осад H_2SnO_3 і HSbO_3 . Для кращої коагуляції цих осадів додають трохи сухого амонію нітрату, продовжують нагрівати сплав до повного розкладання, відфільтровують H_2SnO_3 і HSbO_3 і промивають їх гарячим розчином амонію хлориду. У розчині можуть бути йони Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} тощо. До цього розчину додають трохи сульфатної кислоти ($\text{Cн}=2$) і випарюють його до появи «димув» SO_3 . Після охолодження сухий залишок розводять водою і фільтрують. Якщо після фільтрування утворився осад, перевіряють, чи є осад плюмбум сульфатом. Для цього його розчиняють в амоній ацетаті і діють розчином калій хромату (реакція 18) або калій йодиду (реакція 19). У фільтраті виявляють решту катіонів звичайними методами.

Осад H_2SnO_3 і HSbO_3 обробляють концентрованою хлоридною кислотою ($\text{Cн}=2$) і виявляють катіони Стануму(IV) і Стибію (V).

☞ *Сплави на основі алюмінію.* 0,5 г сплаву розчиняють у 25% розчині їдкого лугу. Після цього може залишитися чорний осад, в якому містяться залізо, марганець, нікель, магній. Осад розчиняють в нітратній кислоті і виявляють у розчині катіони названих металів характерними реакціями. Лужний розчин алюмінату підкислюють хлоридною кислотою і аналізують на присутність катіонів Стануму(II), Цинку і Алюмінію.

☞ *Сплави на основі олова.* 0,5 г сплаву обробляють при нагріванні нітратною кислотою (1:1). Доливають розчин амоній нітрату і продовжують нагрівати, поки повністю не розкладеться сплав. Осад H_2SnO_3 і HSbO_3 промивають гарячим розчином амоній хлориду і аналізують, як описано вище. В розчині можуть бути йони Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} та ін. Цей розчин аналізують так само, як описано при дослідженні мідних сплавів.

5.3. Аналіз якості харчових продуктів

За допомогою якісного хімічного аналізу можна визначити свіжість продуктів харчування і встановити факти найбільш істотної їх фальсифікації. Наприклад, розбавлення молока водою, додавання сторонніх домішок (формаліну, борної кислоти, соди, крохмалю, перекису водню) з метою консервації. Наявність соди в молоці можна визначити за допомогою спиртового розчину аурину (інша назва розолова кислота або червоний коралін). Молоко, що містить соду, при додаванні аурину забарвлюється в карміново-червоний колір. Домішки крохмалю можна виявити реакцією молока з розчином йоду (розчин Люголя) молоко забарвлюється в синій колір. При наявності формаліну в молоці на межі молока і концентрованої сірчаної кислоти, до якої додано кілька крапель нітратної кислоти, утворюється фіолетове або слабо-жовте кільце.

Псування м'яса відбувається внаслідок життєдіяльності мікроорганізмів, при цьому утворюються аміак, сірководень, індол, скатол (речовини, що є продуктами розкладання білків) і деякі інші речовини. При глибокому гнильному розпаді м'яса утворюються летючі з'єднання, одним з яких є сірководень.

Для виявлення сірководню на фільтрувальний папір наносять краплю розчину ацетату свинцю і поміщають в бюкс з подрібненою пробою м'яса (м'ясних продуктів). Якщо м'ясо або м'ясні напівфабрикати свіжі, то пляма не змінює свого кольору, якщо несвіжі або підозрілої свіжості, то пляма забарвлюється в чорний або світло-бурий колір.

Для визначення свіжості м'яса і м'ясних напівфабрикатів використовують також реактив Несслера, тому що при розкладанні білків м'яса утворюється аміак або амонійні солі, які при взаємодії з реактивом Несслера утворюють червоно-бурий осад. У тому випадку, якщо м'ясо несвіже, то пожовтіння і помутніння витяжки відбувається після додавання перших крапель реактиву Несслера, після додавання 10 крапель утворюється червоно-буре забарвлення. Якщо м'ясо свіже, то після додавання 10 крапель реактиву Несслера пожовтіння і помутніння витяжки не відбувається.

Ковбасні вироби – продукт, який швидко псується. Найбільш нестійкими до зберігання є варені сорти ковбас, особливо ліверні та субпродуктові, які внаслідок високого вмісту вологи і білку, а також гомогенності структури фаршу представляють виключно сприятливе середовище для мікробів. Після термічної обробки в ковбасному фарші зберігається значна частина мікроорганізмів, стійких до нагрівання. Ці мікроорганізми в сприятливих умовах (при зволоженні ковбас, зберіганні їх в погано вентильованих теплих приміщеннях) активуються і викликають інтенсивне розкладання білку з утворенням газів з неприємним запахом (сірководню, аміаку) та інших продуктів розпаду (індолу, скатолу). Зазначені продукти розпаду білку можуть бути визначені методами якісного хімічного аналізу.

Вміст кофеїну в каві визначається йодометричним методом. Визначення домішок заміників кави (ячменю, вівса, жита та ін.), проводять за допомогою розчину йоду, при цьому крохмаль, який міститься в сурогатах кави дає специфічне синє забарвлення, напої без домішок заміників кави забарвлюються в жовтий колір.

При органолептичній оцінці чаю звертають увагу на аромат, колір, прозорість і його смак. Використання паленого цукру для підфарбовування заварки чаю вважається фальсифікацією. Реакція виявлення паленого цукру заснована на тому, що дубильні речовини, які містяться в чаї, утворюють осад з купрум діацетатом $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$, і після відстоювання протягом 15–20 хв. рідина над осадом набуває зеленувато-бурого кольору. Якщо зеленувато-буре забарвлення не утворилося, значить замість заварки чаю маємо палений цукор. Інший спосіб виявлення паленого цукру – додати до чаю лимон. Якщо при додавання лимону колір чаю на змінився, то маємо палений цукор, тому що натуральний чай – це колоїдна система танінів і при додаванні кислоти (лимонна кислота міститься у лимонах) або лугу, в цій системі відбуваються процеси коагуляції, внаслідок чого натуральний чай стане світлішим. Таким чином лимон в чаї є тестом на його натуральність.

Контрольні питання

- 1. Які етапи включає дослідження невідомої речовини?*
- 2. Які висновки можна зробити з попереднього огляду зразка та попередніх дослідів?*
- 3. Особливості аналізу зразків речовин розчинних та нерозчинних у воді.*
- 4. Які сплави найчастіше використовуються в техніці?*
- 5. Як за попередніми дослідженнями та зовнішнім оглядом можна зробити висновок зі сплавом на основі якого металу ми маємо справу?*

Частина II

ОСНОВИ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ

Методи кількісного як і якісного аналізу поділяють на *хімічні*, *фізичні* та *фізико-хімічні*.

Хімічні методи кількісного аналізу:

- *гравіметричний аналіз*, який ґрунтується на вимірюванні *ваги* продукту реакції. У гравіметричному методі вимірювальним приладом є аналітичні терези;
- *газовий аналіз*. Газовий аналіз зводиться до вимірювання об'єму газової суміші до і після вибіркового вбирання газів із суміші різними реагентами. За зміною об'єму суміші, розраховують кількість газу, який визначають;
- *титриметричний або об'ємний аналіз* з його підрозділами.

Головне значення в об'ємному аналізі має правильне визначення *точки еквівалентності*, моменту, коли між речовиною, кількість якої визначають, та реагентом, за допомогою якого проводять визначення досягається еквівалентне співвідношення. Точність установлення точки еквівалентності відіграє вирішальну роль у методах об'ємного аналізу, тоді як у ваговому та газовому аналізах цей момент реакції не має ніякого значення.

За типом хімічної реакції розрізняють наступні методи хімічного титриметричного аналізу:

- метод кислотно-основного титрування або нейтралізації, в основі якого лежить реакція між йонами Гідрогену та гідоксид-йонами з утворенням молекули води. Метод застосовується для визначення кислот, лугів та солей, які гідролізуються;
- метод осадження і комплексоутворення, в основі якого лежать реакції утворення малорозчинних або комплексних сполук;
- метод окиснення-відновлення, який базується на змінненні ступеню окиснення реагуючих речовин. Залежно від реактиву, що використовується для проведення реакції, розрізняють наступні методи цієї групи: *перманганатометрія* (як реактив використовують KMnO_4), *йодометрія* (як реактив використовують I_2), *хроматометрія* (як реактив використовують $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

За принципом виконання титрування методи об'ємних визначень можна поділити на пряме і непряме титрування.

Для встановлення точки еквівалентності крім хімічних методів дослідження – *визначення з кольоровими індикаторами* (для встановлення точки еквівалентності застосовують індикатори – речовини, які здатні змінювати свій колір під впливом незначного надлишку реактиву), використовують і ***фізико-хімічні (інструментальні) методи*** – *потенціометричні* (точку еквівалентності встановлюють за зміною потенціалу металевого електроду, зануреного в розчин, при додаванні до розчину

реативу), *кондуктометричні* (точку еквівалентності встановлюють за зміною електропровідності розчину, цій точці відповідає мінімум електропровідності) та *амперометричні* (вимірюють силу струму в процесі добавляння до розчину реативу) методи.

Взагалі фізико-хімічні методи передбачають використання хімічних реакцій, перебіг яких супроводжується зміною фізичних властивостей аналізованої системи, наприклад її кольору, інтенсивності забарвлення, значення теплової або електричної провідності, прозорості тощо. До них належать крім *електрохімічних* (потенціометричні, кондуктометричні, амперметричні, кулонометричні, вольтамперометричні), також *оптичні* (грунтуються на вимірюванні ефектів взаємодії речовин з електромагнітними хвилями оптичного діапазону) та *хроматографічні* (грунтуються на розділенні й аналізі суміші газів, рідин або розчинів за допомогою адсорбційних процесів) методи.

Фізичні методи дослідження грунтуються на вивченні оптичних, електричних, магнітних, теплових та інших фізичних властивостей речовин. До них належать такі: спектральний, люмінесцентний, рентгеноструктурний, мас-спектроскопічний, ядерного магнітного резонансу (ЯМР), електронного парамагнітного резонансу (ПМР) та ін. Зазначимо, що використання цих методів можливе тільки у спеціалізованих лабораторіях, оскільки потребує складного і дорогого обладнання.

6. ПРОБОПІДГОТОВКА

6.1. Відбір проби для аналізу

При проведенні кількісного аналізу важливим є **відбір проби речовини для аналізу**.

Розрізняють декілька видів проб: **первинну або генеральну** пробу, яку відбирають на першому етапі від великої маси матеріалу; **лабораторну або паспортну** пробу, яку отримують після зменшення генеральної проби до маси, необхідної для проведення повністю всього аналізу; **аналітичну пробу**, яку відбирають від лабораторної проби для проведення одиничного визначення. В пробі розрізняють речовину, яку визначають, і основу.

Перед відбором первинної проби необхідно визначити її **представничість**. Під представничістю розуміють відповідність проби середньому складу матеріалу, який аналізують. Методи відбору представничої проби залежать від характеру матеріалу: типу, форми та загальної кількості аналізованого матеріалу, рівномірності розподілу в ньому визначуваних компонентів.

За фізичними властивостями продукти харчування діляться на дві основні групи: рідкі та тверді. Тверді продукти харчування можуть бути поділені на щільні (хліб, м'ясо, риба і т.п.), сипучі (зерно, сіль, цукор та інші) і пористі (макарони, сухарі).

Для формування представничої проби від матеріалу відбирають точкові проби, які потім об'єднують в об'єднану пробу, з якої формують лабораторну пробу.

Точкова проба – проба, взята одноразово з певної частини продукції, наприклад, при аналізі молочних продуктів – з цистерни, фляги, від моноліту масла і т.п.

Точкові проби напівтвердих, твердих і сипучих продуктів, наприклад, відбирають шпателями, ножами або спеціальними щупами. Точкові проби рідких, в'язких і згущених продуктів відбирають кухлем або черпаком, місткістю 0,1; 0,25; 0,5 дм³ з жорсткою ручкою довжиною від 50 до 100 см, металевою або пластмасовою трубкою з внутрішнім діаметром $9 \pm 1,0$ мм по всій довжині і з отворами по кінцях.

Лабораторну пробу зразка готують безпосередньо перед дослідженням. Всі операції проводять швидко, щоб уникнути втрати вологи за рахунок випаровування. Якщо продукт не відноситься до таких, що швидко псується, подрібнений матеріал можна зберегти протягом деякого часу в скляному або іншому посуді, що оберігає його від втрати вологи.

Наведемо кілька прикладів.

☞ *Відбір проб води для аналізу*

Прилади й пристрої для відбору проб води підрозділяються на автоматичні, напівавтоматичні і ручні. В даний час використовують в основному ручні пробовідбірники і батометр (рисунок 6.1) різних конструкцій, що дозволяють відібрати проби з різної глибини. З поверхневого джерела централізованого водопостачання (ріки, озера, водосховища) відбір проб здійснюють на відстані 1 км вище за течією від місця водозабору, а на непроточних водоймах і водосховищах на відстані 1 км в обидві сторони від водозабору. Відбір проб проводять не менше ніж з двох горизонтів – біля поверхні і біля дна (0,5 м від дна). З кранів відбір проби роблять після 10 хв. стікання води з відкритого крану. Загальний обсяг проби не менше 1 дм³. З кожного досліджуваного джерела водопостачання має бути відібрано для аналізу не менше 2–3 точкових проб. При необхідності проводять консервацію проб.



Рис. 6.1. Батометр класичний БРМ – батометр Руттнера

☞ *Відбір проб харчових продуктів для аналізу*

При підготовці харчових продуктів для аналізу відбирають тільки їстівні частини.

Проби сипких продуктів відбирають з різних частин упаковки, намагаючись захопити зовнішні і внутрішні шари матеріалу, який може відрізнятись за складом через вивітрювання, зволоження або висихання.

Проби рідких та в'язких матеріалів відбирають після ретельного перемішування.

Відбір проб від рідкого або пастоподібного продукту (молоко, молоко сквашене, закваска рідка, цукровий сироп тощо). З ємкості місткістю до 1000 см³ пробу відбирають піпеткою або металевим черпаком. Перед відбором проби вміст ємкості ретельно перемішують. З ємкості місткістю більше 1000 см³ ізольовані проби відбирають в один посуд з різної глибини не менше, ніж з трьох шарів продукту або після ретельного перемішування усього вмісту ємкості. При відборі проб із резервуару з краном, кран спочатку промивають водою, протирають тампоном, змоченим етиловим спиртом з масовою часткою 70 %, потім випускають від 10 см³ до 100 см³ рідини (в залежності від місткості резервуару та діаметру крану) і тільки після цього відбирають пробу в посуд таким чином, щоб кількість рідини, яка необхідна, потрапляла безпосередньо в посуд.

Відбір проб від сипучих продуктів (молоко сухе, ячні продукти, цукор тощо). Пробу відбирають після ретельного перемішування продукту мішалкою або черпаком. Якщо продукт не може бути перемішаний (наприклад, мішок цукру), то проби відбирають шляхом взяття точкових проб з різних місць, різної глибини, а також, з поверхневих шарів, які контактують з тарою, в один посуд.

Відбір проб від готової продукції (маргарин та майонез). Відбір проб готової фасованої продукції проводять від декількох одиниць фасування (не менше двох - трьох) від кожної однорідної партії. Потім від кожного зразка відбирають приблизно по 50 г продукту в один посуд для одержання середньої проби. Проби від фасованої продукції масою до 1000 г (маргарин, майонез) відбирають шляхом взяття точкових проб з різних місць пакувальної тари, а також з поверхневих шарів, які контактують з пакувальним матеріалом, в один посуд. Відбір проби проводять шпателем, ложкою тощо.

Методи відбору проби та необхідні для аналізу об'єми різних матеріалів відрізняються один від одного. При відборі проб керуються правилами, докладно описаними в ДСТУ, присвячених аналізу цих матеріалів.

Об'єднана проба – проба, складена з серії точкових проб, поміщених в одну ємність. При складанні об'єднаної проби число точкових проб від кожної одиниці тари з продукцією, яка включена у вибірку, має бути однаковим.

Після відбору представничої проби суху об'єднану пробу скорочують до розмірів лабораторної проби *квартуванням*. При квартуванні подрібнену пробу висипають на рівну поверхню, перемішують, розрівнюють у формі квадрату і ділять квадрат по діагоналі на чотири частини. Дві протилежні частини відбирають, потім із залишком повторюють квартування до отримання необхідної лабораторної проби.

Об'єднані проби рідких і пастоподібних продуктів ретельно перемішують і відбирають необхідну кількість лабораторної проби.

Об'єднану пробу масла поміщають у водяну баню температурою $32 \pm 2^{\circ}\text{C}$. При постійному перемішуванні пробу нагрівають до розм'якшення маси і виділяють лабораторну пробу.

Маса лабораторної проби залежить від вмісту речовини, яка визначається і чутливості методики аналізу, який застосовується. Приготувавши лабораторну пробу для проведення окремих аналізів з неї відбирають аналітичні проби, які зважують на аналітичних терезах і піддають подальшій аналітичній обробці.

Проби, що надходять в лабораторію, оглядають, розкривають упаковку і реєструють в журналі згідно із супровідною документацією, що засвідчує об'єкт. При цьому в лабораторному журналі зазначається:

- дата надходження проби;
- хто направив пробу для дослідження;
- місце і дата відбору;
- найменування проби;
- характеристика проби, яку беруть з акту відбору проб (вона включає зовнішній огляд, опис упаковки і написів на ній, морфологічний склад, вагу, колір, запах, реакцію на лакмус);
- основні причини можливого забруднення;
- підпис особи, яка прийняла проби для дослідження.

Це наблизений перелік пунктів, які зазначають у лабораторному журналі, залежно від мети аналізу вони можуть змінюватись, але місце і дата відбору проби повинні зазначатись обов'язково.

6.2. Підготовка проби до аналізу

При підготовці проби до аналізу можна виділити три основні стадії: висушування, розкладання, усунення домішок, які заважають.

Висушування проби. Тривалість і температура висушування зразка залежать від його природи і їх встановлюють заздалегідь експериментально. Найчастіше аналізований зразок висушують в сушильних шафах при температурі $105\text{--}120^{\circ}\text{C}$. Іноді при сушінні складних продуктів (харчові продукти, рослини тощо) використовують вакуумну сушку або мікрохвильове випромінювання, що скорочує час сушіння від годин до хвилин.

Розкладання проби. Перед дослідженням більшість продуктів (крім деяких напоїв) мінералізують – звільняють від органічних сполук сухим або мокрим озоленням. Вибір способу озолення залежить від ряду умов. Сухе озолення, на відміну від мокрого, не вимагає реактивів, дозволяє використовувати відносно велику кількість зразка (5–10 г), що важливо при низькому вмісті елементу, який визначається або низькій чутливості методу, не вимагає постійного спостереження співробітника. Однак, можливі втрати деяких елементів, особливо в зразках, що містять хлориди.

Мокре озолення, як правило, дає менше втрат елементів, але вимагає чистих реактивів, більшої уваги оператора та обмежено масою зразка від 2 до 5г.

Вибір методу озолення залежить також від виду продукту, наприклад, продукти з високим вмістом жиру або цукру рекомендується спалювати сухими методом, а продукти, що містять хлориди, – мокрим методом. У більшості випадків сухе озолення харчових продуктів проводять при температурі 450–550⁰С протягом 4–16 годин. При більш низьких температурах озолення зтягується, а в умовах підвищених температур можливе випаровування деяких елементів, наприклад, заліза. Після сухого озолення золу переводять в розчин, обробляючи її невеликою кількістю соляної кислоти.

Для проведення мокрого озолення існує близько десяти варіантів, але для більшості видів елементів і продуктів, у тому числі відносно багатих жирами, рекомендується використовувати суміш трьох концентрованих кислот – нітратної, хлоридної та сульфатної зазвичай у співвідношенні 3:2:1. Для продуктів з низьким вмістом жиру рекомендується суміш нітратної і хлоридної кислот в співвідношенні 3:2.

Останнім часом для мінералізації проб використовують ультрафіолетове опромінення, а також автоклавну підготовку проб, при якій мінералізація відбувається в герметичному об'ємі під тиском; іноді при цьому використовують окиснюче середовище.

Іноді виникає необхідність концентрування компонента і розділення суміші. Концентрування – це процес, в результаті якого підвищується відношення кількості мікрокомпонента до кількості макрокомпонента. Цей процес використовують, якщо концентрація мікрокомпонента нижче межі виявлення даним методом. Розділення – це операція (процес), в результаті якого компоненти, що становлять вихідну суміш, відокремлюються один від одного.

Найбільшого поширення набули такі методи попереднього концентрування і розділення.

Фізичні – метод відгонки (широко використовують для видалення летких речовин, наприклад, солей амонію); сублімація (перехід речовини з твердого стану в газоподібний без стадії рідкої фази); екстракція; плавлення; замерзання; випаровування. Для відділення порожньої породи застосовують метод флотації, який заснований на різниці густини основної речовини і домішок.

Екстракція – один з методів розділення, заснований на розподілі речовини між двома фазами, які не змішуються між собою: I – водною та II – органічною, внаслідок різної розчинності речовини у воді та органічному розчиннику. Якщо ввести в систему, яка складається з двох рідин, що не змішуються між собою, розчинну в них речовину, то вона розподілиться між цими рідинами так, що її концентрація в цих розчинниках C_I і C_{II} буде незмінною. Наприклад, для речовини А має місце рівновага $A_I \leftrightarrow A_{II}$.

Тоді відношення концентрації речовини А в органічній фазі до концентрації речовини у водній фазі називається константою розподілу K_D :

$$K_D = [C_{II}] / [C_I] \quad (6.1)$$

Наприклад, якщо в систему хлороформ/вода ввести йод, який розчиняється як у воді, так і у хлороформі, то $K_D=130$. Це значить, що у такій системі концентрація йоду у хлороформі буде у 130 разів більша, ніж у воді.

Абсолютно повне вилучення і, відповідно, розділення теоретично неможливе. Ефективність переходу речовини А з однієї фази в іншу можна охарактеризувати двома факторами – повнотою вилучення R_n і ступенем відокремлення домішок R_c :

$$R_n = x/x_0 \quad (6.2) \qquad R_c = y/y_0 \quad (6.3),$$

де x і x_0 – вміст речовини, яка вилучається, і вміст її у початковому зразку; y і y_0 – кінцевий і початковий вміст у речовині домішок. Чим менше R_c і чим більше R_n , тим досконаліше розділення.

Хімічні – метод осадження (для відділення осаду широко використовують центрифугування); комплексоутворення.

Усунення домішок, які заважають. У практиці аналізу вживаний метод визначення потрібних компонентів часто не забезпечує надійних результатів без попереднього усунення компонентів, які заважають. Усунути такі компоненти можна різними способами. Один з них – маскування – переведення речовин, які заважають, в таку форму, яка вже не впливає на результати аналізу. Іноді компоненти, які заважають переводять в малодисоціюючий комплекс (хімічний метод), концентрація йонів такого компонента в розчині різко знижується і він не вступає в основну реакцію з реактивом. Маскування не завжди вдається здійснити особливо при аналізі багатоконпонентних сумішей. У цьому випадку використовують інші способи.

Можна компоненти, які заважають перевести в малорозчинну сполуку, а осад, який випав, відфільтрувати.

Контрольні питання

- 1. Які розрізняють види проб для аналізу?*
- 2. Що таке представництво проби?*
- 3. Особливості відбору представницької проби твердих матеріалів?*
- 4. Особливості відбору представницької проби неоднорідних рідких речовин?*
- 5. Які документи докладно визначають порядок відбору проби різних видів матеріалів?*
- 6. Яким чином представницьку пробу скорочують до розмірів лабораторної проби?*
- 7. Загальні принципи підготовки проби до аналізу?*
- 8. Що таке екстракція?*
- 9. Назвіть фізичні та хімічні методи розділення і концентрування речовин.*
- 10. З якою метою можуть здійснювати перед аналізом концентрування або розділення речовин проби?*

7. ГРАВИМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ

7.1. Сутність гравіметричного методу та сфери його застосування

Гравіметричним аналізом називають метод кількісного аналізу, який ґрунтується на обчисленні результатів зважування продукту реакції.

Гравіметричні методи аналізу:

✓ метод відгонки – цим методом визначають тільки леткі сполуки або такі, що перетворюються на леткі в процесі аналізу. Для цього наважку речовини зважують, висушують за певної температури і знову зважують. Вміст леткого компонента визначають за втратою ваги. Так можна визначити вологість продовольчих товарів (наприклад, макаронних виробів, хліба тощо).

✓ метод осадження – має найбільше значення, відомий з давніх часів. ґрунтуються на переведенні речовини, що визначають, в малорозчинну сполуку, яку потім відокремлюють, зважують і за її масою обчислюють вміст компонента (елемента, речовини). Схема методу осадження така: наважку досліджуваної речовини переводять у розчин і на йон, який визначають, діють осаджувачем для отримання малорозчинної сполуки (осаджуваної форми), осад відокремлюють фільтруванням, очищають промиванням і висушують або прожарюють для отримання хімічностійкої речовини сталого складу, так званої гравіметричної форми.

Речовину, у вигляді якої визначуваний компонент виділяється в осад, називають *осаджуваною формою*. Сполуку, за масою якої оцінюють кількість визначуваного компонента, називають *гравіметричною формою*.

Різниця між осаджуваною і гравіметричною формою полягає у наступному – наприклад, при визначенні катіону Al^{3+} осаджуваною формою буде $\text{Al}(\text{OH})_3$. Під час прожарювання цей гідроксид втрачає воду і перетворюється на оксид Al_2O_3 , який зважують. Тобто гравіметричною формою буде Al_2O_3 , а не осаджена в процесі реакції сполука $\text{Al}(\text{OH})_3$.

В окремих випадках осаджуваною і гравіметричною формою буває одна й та сама речовина. Наприклад, йони Ba^{2+} осаджують із розчину сульфатною кислотою у формі BaSO_4 . Під час прожарювання склад осаду залишається незмінним, тому і зважують Ba^{2+} у такій самій формі, як і осаджують.

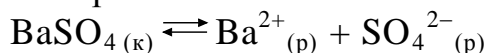
Осаджувана форма має відповідати таким вимогам:

- ☞ осад має бути практично нерозчинним. Це означає, що в розчині після осадження визначуваного йона повинно залишатися менше, ніж можна зважити на аналітичних терезах (менше 10^{-4} г). М.О. Тананаєв, визначив величину розчинності, нижче якої осад вважається практично нерозчинним. Розчинність осаду повинна бути не більшою 10^{-6} моль/л. Якщо при гравіметричному визначенні утворюється осад, розчинність якого дорівнює 10^{-6} моль/л (або менше), то надлишок осаджувача не потрібний, і такий осад можна промивати водою. Якщо розчинність більша 10^{-6} моль/л, для практично повного осадження

треба добавляти надлишок осаджувача, який визначають за формулою визначення добутку розчинності;

Приклад. Обчислити концентрацію йонів Ba^{2+} , потрібну для кількісного визначення SO_4^{2-} -іонів.

Розв'язування: Стан рівноваги насиченого розчину барій сульфату у воді характеризується таким рівнянням:



Концентрація йонів Барію така сама, як і йонів SO_4^{2-} : $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$.

$$DP_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-10}$$

Звідси розчинність осаду, незалежно від того, через концентрацію якого з йонів її визначають, становить: $[\text{Ba}^{2+}] = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-10}} = 1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Обчислюють розчинність BaSO_4 у грамах, яка складає:

$m = \nu \cdot M$; $m = 1,0 \cdot 10^{-5} \cdot 233 = 0,00233$ г BaSO_4 у 1 л насиченого розчину. Хоч на осадження та промивання витрачається менше 1 л води, проте, як показують розрахунки, у цих умовах у розчині ще залишається помітна кількість йонів SO_4^{2-} . Для практично повного осадження SO_4^{2-} треба додати надлишок осаджувача, тобто розчину йонів Ba^{2+} . Концентрацію йонів Барію, яку необхідно створити в розчині, обчислюють з добутку розчинності:

$$[\text{Ba}^{2+}] = DP_{\text{BaSO}_4} / [\text{SO}_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-10} / 10^{-6} = 10^{-4} \text{ моль/л}$$

(де 10^{-6} моль/л – мінімальна розчинність SO_4^{2-} , яка допускається за Тананаєвим).

Отже, концентрація йонів Барію у розчині для осадження повинна складати 10^{-4} моль/лі більше. Звичайно для осадження використовують приблизно 0,1н. розчин барію хлориду, при таких умовах йонів SO_4^{2-} залишається в розчині зовсім невелика кількість, а саме:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = DP_{\text{BaSO}_4} / [\text{Ba}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-10} / 10^{-1} = 10^{-9} \text{ моль/л,}$$

тобто в 1000 раз менше від допустимої межі розчинності.

☞ розмір зерна осаду повинен бути більшим ніж пори фільтру (для відокремлення осаду від розчину фільтруванням). У результаті осадження мають утворюватися грубозернисті кристали, оскільки вони не забивають пори фільтру, слабо адсорбують з розчину сторонні речовини і легко відмиваються від різних забруднень. Дрібнозернисті осадки можуть проходити крізь пори фільтру, що в гравіметричному аналізі неприпустимо. Аморфні осадки, особливо драглисті, наприклад $\text{Al}(\text{OH})_3$, схильні до вбирання з розчину сторонніх речовин, їх важко відмити від домішок;

☞ легко й повністю перетворюватись на гравіметричну форму.

Гравіметрична форма має відповідати таким вимогам:

☞ склад осаду після висушування або прожарювання повинен відповідати певній хімічній формулі;

☞ бути хімічно стійкою, не бути гігроскопічною, не поглинати карбон

діоксид з повітря, не окиснюватись і не відновлюватись під час прожарювання;
☞ відносна молекулярна маса гравіметричної форми осаду має бути якомога більшою, щоб похибка визначення якнайменше впливала на результати.

Гравіметричний аналіз застосовують:

- ✓ у харчовій промисловості, наприклад для визначення зольності і вологості сировини, напівфабрикатів та готової продукції;
- ✓ у санітарно-гігієнічних дослідженнях, наприклад, визначення ступеня запилення повітря у виробничих, навчальних і житлових приміщеннях;
- ✓ для оцінки якості питної води, а саме визначення вмісту у ній нерозчинних завислих речовин.

Перевагою гравіметричного аналізу є висока точність результатів, а одним із основних недоліків – значна витрата часу на його виконання.

7.2. Посуд і обладнання для гравіметричного аналізу

Для гравіметричного аналізу використовують такий хімічний посуд і обладнання (рисунок 7.1):

- ☞ **хімічні склянки**. У гравіметричному аналізі використовують тонкостінні склянки (з носиком) з термічностійкого скла місткістю 100, 200 або 400 см³ для розчинення взятих для аналізу речовин і для осадження (рисунок 1.1 в);
- ☞ **бюкси** – маленькі склянки з пришліфованою скляною кришкою, призначені для зважування твердих і рідких гігроскопічних речовин, висушування речовин у сушильній шафі;
- ☞ **фарфорові тиглі** використовують для прожарювання осадів на полум'ї газового пальника або у муфельній печі;
- ☞ **фарфорові чашки** – використовуються для випарювання розчинів (рисунок 1.4 а);
- ☞ **тигельні щипці**. Тиглі переносять спеціальними щипцями, що мають плоскі, загнуті догори кінці. Перед користуванням слід очистити кінці щипців прожарюванням їх у полум'ї пальника. Тигель беруть щипцями за край;
- ☞ **фарфорові трикутники** – трикутник, виготовлений з фарфорових трубочок, насаджених на плетену дротинку, застосовують для закріплення фарфорових тиглів для нагрівання на газовому пальнику;
- ☞ **електричні сушильні шафи** призначені для висушування посуду, осадів і зразків досліджуваної речовини. Температура в них змінюється від до 300 °С.
- ☞ **електричні муфельні печі** призначені для прожарювання осадів у тиглях. Температура в муфельних печах може досягати 800 –1200 °С;



a



б



в



г



д



е



ж



з



и

*Рис. 7.1. Хімічний посуд та обладнання, яке використовується в гравіметричному аналізі:
 а – тиглі; б – бюкс; в, г – тигельні щипці; д – фарфоровий трикутник;
 е – аналітичні терези системи ТЛР-200; ж – сушильна шафа СП-50; з – муфельна піч; и – ексикатор*

☞ ексикатор – товстостінна скляна посудина, яка закривається пришліфованою кришкою. Шліфовані краї ексикатора змащують тонким шаром вазеліну. В нижню частину ексикатора вміщують гігроскопічну речовину (водопоглинач) – найчастіше це прожарений кальцій хлорид, рідше концентрована сульфатна кислота, найкраще користуватися

кальцій оксидом. Між верхньою й нижньою частинами ексикатора вміщують фарфорову пластинку з отворами для розміщення тиглів, бюксів тощо. Тиглі й бюкси витримують в ексикаторі після прожарювання або висушування для охолодження до кімнатної температури перед зважуванням на аналітичних терезах, щоб тиглі в процесі охолодження не збільшили свою вагу за рахунок вологи, поглинутої з атмосфери. Охолодження фарфорових тиглів триває 35–40 хв. В ексикаторах також зберігають осаді й речовини, що вбирають вологу з атмосфери. Ексикатор з вміщеним в нього гарячим тиглем або чашкою спочатку закривають не повністю і залишають так на 2–3 хв., поки тиск в ексикаторі не зрівняється з тиском зовнішнього повітря.

☞ **аналітичні терези** – чутливий вимірювальний прилад для визначення маси речовин з точністю до 0,0001–0,0002 г. Така точність є необхідною умовою для проведення кількісного аналізу. Аналітичні терези встановлюють на спеціальних дошках, закріплених у капітальну стіну. Вони завжди мають знаходитись у скляному футлярі з боковими дверцятами, які під час зважування і в неробочому стані мають бути закритими. Різні системи аналітичних терезів різняться деякими деталями, але принцип будови і правила роботи з ними однакові і наводяться в технічному паспорті, який додається до приладу.

7.3. Важливі операції гравіметричного аналізу

Підготовка посуду до аналізу. Для кількісних визначень чистота посуду має особливе значення. До брудних стінок стаканів щільно пристає осад і його важко перенести на фільтр при фільтруванні. Бруд на тиглі може бути нерозчинною мінеральною речовиною, яка не вигорає при прожарюванні осаду і збільшує вагу вагової форми. Тому перед роботою посуд треба добре мити.

Посуд спочатку миють водою за допомогою спеціальних щіточок – йоржиків. Якщо механічно бруд не можна видалити, то посуд миють спеціальними розчинами хімічних реактивів. Розчини вибирають залежно від характеру забруднення. Жирний посуд миють *хромовою сумішшю*. Для приготування хромової суміші розтирають 5–6 г калію або натрію дихромату і змішують його з 200 см³ концентрованої сульфатної кислоти. Цю суміш зберігають у товстостінних скляних посудинах і поводяться з нею дуже обережно, щоб не розлити. Після використання хромову суміш виливають назад у посудину, де вона зберігається, а посуд миють водою. Посудину, у яку налито хромову суміш, не можна мити йоржиком, бо він псується. Посудину можна вважати чистою, якщо при обмиванні внутрішньої поверхні водою остання стікає по стінках і не залишає краплин.

Тиглі вважають підготовленими, якщо вони прожарені до сталої маси. Досягають цього так: тиглі добре миють, висушують і прожарюють у муфельній печі до температури, при якій прожарюватимуть осад, упродовж 30–40 хв. Прожарений тигель вміщують в ексикатор для охолодження до кімнатної температури і зважують. Після зважування тигель знову прожарюють у

муфельній печі 15–20 хв., охолоджують в ексікаторі й знову зважують. Цю операцію повторюють доти, доки не досягнуть сталої маси тигля (різниця між результатами двох останніх зважувань на аналітичних терезах не повинна перевищувати 0,0002 г).

Осадження. Перелічені вище вимоги до осаджуваної та гравіметричної форм впливають на вибір осаджувача. Він має бути специфічним, тобто осаджувати лише певні йони, розкладатися під час нагрівання, бо якщо частина осаджувача залишається не відмитою від осаду, то під час прожарювання надлишок осаджувача повинен розкладатися.

Щоб одержати аморфний осад, до концентрованого розчину визначуваного компонента додають концентрований розчин осаджувача, суміш перемішують і розводять гарячою водою.

Кристалічні осади осаджують повільно, доливаючи поступово до розведеного гарячого розчину визначуваної речовини гарячий розведений розчин осаджувача, весь час перемішуючи.

Осадження виконують у хімічних склянках з носиком (рисунок 1.1 в). Осаджувач акуратно приливають з маленької склянки по внутрішній стінці склянки, в якій ведуть осадження. Розчин постійно переміщують скляною паличкою, не торкаючись стінок і дна склянки.

Фільтрування осаду. У разі, якщо осад кристалічний, осаджувані й гравіметричні форми збігаються, його фільтрують крізь скляний фільтр, який затримує осад. Для цього добре вимитий скляний фільтр висушують при тій же температурі, при якій висушуватиметься осад, охолоджують в ексікаторі і зважують на аналітичних терезах. Потім зважений скляний фільтр вставляють у колбу для фільтрування під вакуумом. В інших випадках кристалічні і аморфні осади можна фільтрувати крізь паперовий фільтр. Для фільтрування використовують знезолені паперові фільтри (маса золи після спалювання менша ніж 0,0001 г). Точну масу золи зазначено на кожній пачці фільтрувального паперу. Дрібнозернисті кристалічні осади (BaSO_4 , CaC_2O_4) фільтрують крізь найщільніший фільтр (синя стрічка на пачці з фільтрами), більшість осадів – крізь фільтри середньої щільності (біла стрічка), аморфні осади – крізь менш щільні (червона, чорна стрічки).

Розмір фільтра визначають за кількістю осаду – він має займати третину фільтра. Лійку вибирають такого розміру, щоб краї фільтра були на 0,5–1 см нижче від країв лійки. Щоб покласти фільтр у лійку, його складають учетверо, таким чином утворюється сектор з кутом 90° , що забезпечує добре прилягання фільтра до стінок воронки з кутом 60° . Коли форма лійки неправильна, тобто кут лійки більший або менший за 60° , то фільтр пригинають так, щоб він щільно прилягав до стінок лійки. Потім його



Рис.7.2. Фільтр складчастий

змочують водою, перевіряють чи добре він укладений у лійку. Для прискорення фільтрування фільтр можна зробити складчастим (рисунок 7.2).

Лійку з фільтром вміщують у кільце штатива, підставивши під неї чисту склянку так, щоб зрізаний кінець лійки торкався стінок склянки (рисунок 7.3). Для того, щоб під час фільтрування пори фільтра не забивалися часточками осаду, рідину попередньо *декантують, тобто обережно зливають на фільтр, намагаючись не скаламутити осад*. Цю операцію потрібно виконувати за допомогою скляної палички. Паличку слід тримати вертикально, носик склянки з осадом має торкатися палички, нижнім кінцем якої обережно торкаються до фільтра, але не до його центру, щоб не прорвати фільтр. При фільтруванні ніколи не можна наливати повний фільтр рідини.

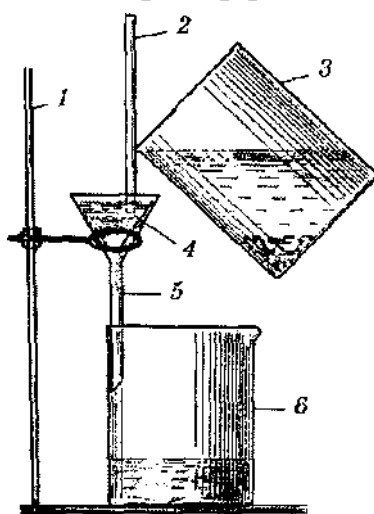


Рис. 7.3. Фільтрування крізь паперовий фільтр:
1 – штатив; 2 – скляна паличка; 3 – склянка з осадом; 4 – паперовий фільтр;
5 – лійка; 6 – склянка для фільтрату

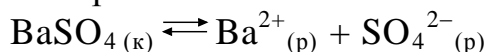
Промивання осаду. Коли майже вся рідина злита з осаду на фільтр і на дні склянки залишається тільки осад з незначною кількістю рідини, починають промивання осаду спочатку методом *декантації*. Потім осад переносять на фільтр. Для цього однією рукою тримають стакан і скляну паличку, яку кладуть горизонтально зверху на стакан. Стакан, притримуючи паличку, нахилиють над лійкою так, щоб паличка, що лежить на ньому, одним кінцем торкалася фільтру. В іншу руку беруть промивальницю і тонким струменем промивної рідини з промивальниці (рисунок 1.1 д) змивають осад із стінок склянки та палички на фільтр. Кожну наступну порцію промивної рідини доливають з промивальниці лише тоді, коли попередня порція її повністю стече з фільтру. Промивну рідину доливають з промивальниці малими порціями так, щоб скаламутити осад і злити його на фільтр. Промивання найчастіше здійснюють дистильованою водою, якщо розчинність осаду у дистильованій воді висока, то для промивання застосовують інші рідини (наприклад, для промивання застосовують рідину, що містить речовину, за допомогою якої проводили осадження, тобто осаджувач).

Коли весь осад перенесений на фільтр, то залишки осаду, які щільно пристали до стакану та скляної палички і не змиваються промивною рідиною, можна витерти клаптиком беззольного фільтру. Спочатку клаптиком фільтру витирають скляну паличку, а потім за допомогою палички цим фільтром витирають стінки стакану. Використаний клаптик фільтра переносять на фільтр з осадом, а паличку і стакан змивають на фільтр промивною рідиною. Якщо потрібно цю операцію повторюють. Коли від ваги осаду віднімають вагу золи фільтру, то враховують вагу золи всіх використаних фільтрів. Для повного перенесення осаду на скляний фільтр не можна користуватись фільтрувальним папером. В цьому разі користуються скляною паличкою з гумовим наконечником. Цим наконечником обережно труть об стінки стакану і зрушені часточки осаду, які щільно пристали до стінок, змивають у скляний фільтр промивною рідиною з промивалки.

Промивають осад 5–6 разів, після чого випробовують на повноту осадження.

Приклад. Чи можна застосовувати дистильовану воду об'ємом 100 см³ для промивання осаду BaSO₄, отриманого для кількісного визначення SO₄²⁻-іонів.

Розв'язування: Стан рівноваги насиченого розчину барій сульфату у воді характеризується таким рівнянням:



Концентрація йонів Барію така сама, як і йонів SO₄²⁻: [Ba²⁺] = [SO₄²⁻].

$$DP_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-10}$$

Звідси розчинність осаду, незалежно від того, через концентрацію якого з йонів її визначають, становить: [SO₄²⁻] = $\sqrt{1,0 \cdot 10^{-10}} = 1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Обчислюють масу SO₄²⁻ у грамах, яка перейде у розчин під час промивання: m = ν · M; m = 1,0 · 10⁻⁵ · 96 = 9,6 · 10⁻⁴ г.

На промивання витрачається 100 см³ води, за цих умов у розчин потрапить 1/10 частина йонів SO₄²⁻: m(SO₄²⁻) = 9,6 · 10⁻⁴ г/л · 0,1 л = 9,6 · 10⁻⁵ г (менше, ніж можна зважити на аналітичних терезах, менше 10⁻⁴ г) або 1 · 10⁻⁶ моль/л (10⁻⁶ моль/л – мінімальна розчинність, яка допускається за Тананаєвим).

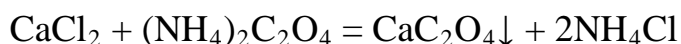
Отже, концентрація йонів SO₄²⁻ у промивних водах залишається зовсім невелика, якщо промивання здійснювати 2–3 рази невеликими порціями води, так щоб загалом на промивання було витрачено не більше 100 см³ дистильованої води. Тому для промивання отриманого розчину BaSO₄ можна застосувати не більше 100 см³ дистильованої води.

Перевірка на повноту промивання. Обмивають носик лійки після здійснення промивання і під неї підставляють чисту пробірку, а на фільтр з осадом наливають нову порцію промивної рідини. Збирають 2–3 см³ розчину і за допомогою певної хімічної реакції перевіряють на присутність одного із сторонніх йонів або на присутність осаджувача. Наприклад, при визначенні сульфату за допомогою барій хлориду промивні води перевіряють на

присутність йонів хлору. Промивання вважають закінченим, якщо не утворюється каламуті з аргентум нітратом.

Якщо для промивання застосовувалась не дистильована вода, а розчин осаджувача, то перевірку на повноту промивання можна не здійснювати, тому що у такому разі, електроліт, за допомогою якого промивали осад повинен повністю розкладатися під час висушування.

Наприклад, під час визначення кальцію у вигляді оксиду, спочатку йони Кальцію осаджують у вигляді оксалату CaC_2O_4 (осаджувана форма) за реакцією:



Цей осад потім промивають не чистою дистильованою водою, а розчином $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, який під час промивання може залишитися на осаді CaC_2O_4 , забруднюючи його, потім повністю розкладається при прожарюванні. Тому перевірку на повноту промивання у даному випадку не здійснюють.

Висушування і прожарювання осаду. Вагове визначення закінчується переведенням осаду у вагову форму і зважуванням. Якщо користувалися скляним фільтром, то його ставлять у сушильну шафу (рисунок 7.1 ж) і сушать при певній температурі 1–1,5 год., а потім охолоджують в ексікаторі. Через 20–30 хв. холодний фільтр з осадом зважують на аналітичних терезах. Потім осад знову сушать при тій же самій температурі протягом 15–20 хв. і після охолодження знову зважують. Якщо розходження між двома зважуваннями перевищує 0,1–0,2 мг, то сушіння продовжують до сталої ваги.

Якщо використовували беззольний фільтр, то лійку з осадом накривають звичайним фільтрувальним папером, змочують папір кількома краплями дистильованої води в тому місці, де він доторкається до лійки. Потім легким натиском руки вниз відривають зайвий папір, притискаючи змочений папір до стінок лійки. Після цього лійку з фільтром ставлять у сушильну шафу. Через 1–1,5 год. висушений осад виймають. Висушений осад з фільтром переносять у підготований тигель конусом фільтру вниз, верхню частину фільтра обережно загинають у тигель. Тигель ставлять у муфельну піч (рисунок 7.1 и) або на фарфоровий трикутник (рисунок 7.1. д), якщо прожарювання ведуть на пальнику. На початку прожарювання осаду треба забезпечити повноту згорання фільтра, для цього кілька разів відкривають дверці муфеля для вільного доступу повітря. При прожарюванні на пальнику тигель спочатку встановлюють на фарфоровий трикутник в похилому положенні і нагрівають його зверху до повного згорання фільтра. Таким способом забезпечуючи потрібний для згорання фільтра доступ повітря і цим самим не дають осаду відновлюватися за рахунок карбону (II) оксиду, який утворюється при неповному згоранні фільтра.

Після повного згорання фільтра температуру нагрівання підвищують і прожарюють осад ще 20–30 хв. Потім тигель з осадом тигельними щипцями (рисунок 7.1 в, г) переносять в ексікатор для охолодження, після чого зважують на аналітичних терезах. Прожарювання і зважування осаду повторюють до сталою маси.

7.4. Обчислення у гравіметрії

Результати гравіметричного аналізу звичайно подають у відсотках. Для розрахунку відсоткового вмісту речовини, яку визначають, необхідно знати хімічний склад вагової форми, масу наважки, яку взяли для аналізу, і масу утвореної вагової форми.

Приклад 1. Обчислити відсотковий вміст алюміній оксиду в бокситі. Для аналізу взяли наважку бокситу 0,3115 г, відокремили всі інші компоненти і осадили Алюміній у вигляді алюміній гідроксиду. Після прожарювання одержали осад алюміній оксиду масою 0,2213 г.

Розрахунок. Відсотковий вміст алюміній оксиду розраховують так: маса бокситу 0,3115 г становить 100%, маса одержаного алюміній оксиду – $x\%$.

$$\begin{aligned}0,3115 \text{ г} & - 100 \% \\0,2213 \text{ г} & - x \% \\x & = 71,04 \%\end{aligned}$$

Відсотковий вміст алюміній оксиду у боксити – 71,04%.

Приклад 2. Обчислити відсотковий вміст а) Сульфур; б) кальцій сульфату в гіпсі за такими даними аналізу:

- маса наважки, що взяли для аналізу, становить 0,5025 г;
- маса барій сульфату (вагова форма), який отримали в ході аналізу, – 0,6375 г.

Розрахунок. а) відсоткового вмісту Сульфур у гіпсі:

- 1) Обчислюємо, скільки грамів Сульфур міститься в 0,6375 г барій сульфату: 1 моль BaSO_4 містить 1 моль атомів S. $M(\text{BaSO}_4) = 233,43 \text{ г/моль}$; $A_r(\text{S}) = 32 \text{ г/моль}$. Звідси:

$$\begin{aligned}233,43 \text{ г} (\text{BaSO}_4) & - 32 \text{ г} (\text{S}) \\0,6375 \text{ г} & - x \text{ г} \\x & = 0,0874 \text{ г}\end{aligned}$$

У 0,6375 г BaSO_4 міститься 0,0874 г Сульфур.

- 2) Обчислюємо відсотковий вміст Сульфур у гіпсі:

$$\begin{aligned}0,5025 \text{ г} & \text{ становить } 100 \% \\0,0874 \text{ г} & - x \% \\x & = 17,4 \%\end{aligned}$$

б) відсоткового вмісту кальцій сульфату в гіпсі.

- 1) Перераховуємо вагу барій сульфату на вагу кальцій сульфату:

$M(\text{BaSO}_4) = 233,43 \text{ г/моль}$; $M(\text{CaSO}_4) = 136,15 \text{ г/моль}$. Тоді:

$$\begin{aligned}233,43 \text{ г} (\text{BaSO}_4) & - 136,15 \text{ г/моль} (\text{CaSO}_4) \\0,6375 \text{ г} & - x \text{ г} \\x & = 0,3717 \text{ г}.\end{aligned}$$

2) Знаходимо відсотковий вміст кальцій сульфату:

$$0,5025 \text{ г} - 100\%$$

$$0,3717 \text{ г} - x\%$$

$$x = 73,97\%$$

Отже, відсотковий вміст Сульфуру у гіпсі 17,4%, відсотковий вміст кальцій сульфату у гіпсі 73,97%.

Під час дослідження або при вивченні нових, добутих у лабораторії, сполук, часто доводиться встановлювати формулу сполуки. Для цього проводять кількісний аналіз і, виходячи з результатів аналізу, визначають формулу.

Приклад 3. Визначити формулу сполуки, якщо під час аналізу знайдено, що вміст K_2O становить 16,84%; Al_2O_3 – 18,41%; SiO_2 – 64,69%.

Розрахунок. Щоб визначити формулу треба знайти молекулярне (у випадку окремих атомів – атомне) співвідношення компонентів, які входять до складу сполуки. Таке співвідношення легко знайти, якщо поділити відсотковий вміст кожного компоненту на його молекулярну (атомну, у випадку окремих атомів) вагу. $M(K_2O) = 94,39$ г/моль; $M(Al_2O_3) = 101,94$ г/моль; $M(SiO_2) = 60,06$ г/моль.

Поділивши відсотковий вміст окремих компонентів на їх молекулярну вагу знаходимо:

$$K_2O = 16,84 / 94,39 = 0,18; Al_2O_3 = 18,41 / 101,94 = 0,18; SiO_2 = 64,69 / 60,06 = 1,08.$$

Звідси видно, що молекулярне співвідношення компонентів у сполуці таке: $K_2O : Al_2O_3 : SiO_2 = 0,18 : 0,18 : 1,08 = 1:1:6$.

Таким чином, склад сполуки відповідає формулі: $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$.

Матеріал такого складу називається ортоклазом.

7.5. Типи похибок. Запис і обробка результатів аналізу

Під час проведення будь-якого аналізу виникають похибки вимірювань. Похибки вимірювань, залежно від їх причин виникнення, поділяють на *грубі, систематичні та випадкові*. *Грубі похибки* пов'язані з помилками під час виконання аналізу, наприклад, втрата осаду при фільтруванні через пошкодження фільтру, розсипання зваженої для аналізу наважки тощо. *Систематичні похибки* пов'язані з недоліками обладнання або методики, яка використовується. Прикладами джерел систематичних похибок є неправильні терези або погано градуйовані прилади тощо. Систематична похибка залишається постійною протягом усієї серії вимірювання або закономірно змінюється в процесі вимірів. *Випадковою називається похибка*, що змінюється (приймає деяке значення) у кожному відліку із серії вимірювання і в однаковій мірі може бути як позитивною, так і негативною. Вони зумовлені, наприклад, неможливістю визначення точного розташування стрілки між рисками шкали приладу, точного моменту зміни кольору індикатора і т.д. Випадкові похибки виникають при хаотичній зміні інструменту вимірювання, зміні спостерігача. Саме випадкові похибки піддаються обробці шляхом статистичного аналізу.

Розрахунок абсолютної і відносної похибки

Якщо відомо істинне значення, то можна порівняти знайдене значення з істинним (еталонним), як в абсолютному, так і у відносному вираженні.

Абсолютна похибка: $\Delta x = |x - \mu|$ (7.1)

де x – експериментально отримане значення,
 μ – істинне значення.

Відносна похибка:

$$\frac{\Delta x}{\mu} = \frac{|x - \mu|}{\mu} \cdot 100\% \quad (7.2)$$

Істинним значення може виступати, наприклад, введена викладачем, контрольна кількість аналізованої сполуки тощо.

Визначення величини достовірного інтервалу

Під час обробки експериментальних даних обчислюють:

✓ середнє арифметичне $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_i$; (7.3)

де n – число вимірювань, x_i – результат окремого вимірювання;

✓ стандартне відхилення:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (7.4)$$

Приклад розрахунку стандартного відхилення:

Номер вимірювання	x_i	\bar{x}	$(x_i - \bar{x})^2$
1	98,10		0,0025
2	98,15		0,0000
3	98,22		0,0049
4	98,08		0,0049
5	98,10		0,0025
6	98,24		0,0081
Число вимірювань $n = 6$	$\sum x_i = 588,89$	98,15	$\sum (x_i - \bar{x})^2 = 0,0229$

$$S = \sqrt{\frac{0,0229}{5}} = 0,676$$

✓ визначають стандартне відхилення середнього арифметичного:

$$S_{\bar{x}} = S / \sqrt{n}; \quad (7.5)$$

Наприклад, $S_{\bar{x}} = 0,676 / \sqrt{6} = 0,276$

✓ визначають достовірний інтервал:

$$E = S_{\bar{x}} t \quad (7.6)$$

де t-критерій Стьюдента або ймовірність того, що відхилення окремого вимірювання не перевищує деякої заданої величини, t знаходять за таблицею 7.1.

Достовірний інтервал визначає надійний інтервал, на якому перебуває величина, яку слід визначити, $x = \bar{x} \pm E$. Користуючись даними таблиці 7.1, знаходимо, що в наведеному вище прикладі при вірогідності 0,95 або 95% істинне значення вимірюваної величини знаходиться у межах:

$$98,15 \pm (0,0276 \cdot 2,57) = 98,15 \pm 0,071.$$

Таблиця 7.1 – Значення t_{α} при різних значеннях надійності α і числа визначень n

f = n - 1	α					
	0,5	0,7	0,9	0,95	0,99	0,999
1	1,00	1,96	6,31	12,71	63,66	636,62
2	0,82	1,34	2,92	4,30	9,92	31,60
3	0,76	1,25	2,35	3,18	5,84	12,94
4	0,74	1,19	2,13	2,78	4,60	8,61
5	0,73	1,16	2,01	2,57	4,03	6,86
6	0,72	1,13	1,94	2,45	3,71	5,60
7	0,71	1,12	1,89	2,36	3,50	5,40
8	0,71	1,11	1,86	2,31	3,35	5,04
9	0,70	1,10	1,83	2,26	3,25	4,78
10	0,69	1,09	1,81	2,23	3,17	4,59

Важливо не тільки ретельно виконати саме визначення, а й правильно зробити відповідні обчислення і коректно представити результат аналізу. Результат повинен бути записаний таким чином, щоб тільки остання цифра запису була недостовірною. Так, запис "2,4 г" означає, що зважування зроблено з точністю до десятих часток грама (на технічних терезах), а запис "2,3786 г" відповідає точності зважування на аналітичних терезах. Таким чином, наважку, взяту на технічних терезах, записують з точністю до 0,1 г; наважку, взяту на аналітичних терезах, слід фіксувати з точністю до 0,0001 г.

Значущими цифрами є всі цифри даного числа, що відрізняються від нуля, а нулі є значущими цифрами, якщо стоять праворуч (2,5000 г – п'ять значущих цифр), і не є такими, якщо стоять зліва (0,0025 г – дві значущі цифри). Остання недостовірна значуща цифра відповідає відліку на око, наприклад, міжподілами шкали приладу або мірного посуду. Помилкою є і недостатня, і надлишкова точність. У більшості випадків експериментальні дані, які отримують при аналізі (маси і об'єми), представляють собою числа з чотирма значущими цифрами. Точність результату обчислень може бути більшою, ніж у найменш точного числа, що входить до формули для обчислення.

Порівняння достовірності різних методів

Часто виникає необхідність порівняти два методи аналізу однієї і тієї ж речовини, щоб встановити який метод більш достовірний. При цьому визначають значимість різних методів, для чого попередньо проводять математичну обробку результатів аналізу за обома методами та знаходять величини середніх арифметичних \bar{x} та \bar{y} , стандартне відхилення середнього арифметичного $S_{\bar{x}}$ та $S_{\bar{y}}$. Потім розраховують експериментальний t-критерій за формулою:

$$t = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{\sqrt{\frac{[(n_x - 1)S_{\bar{x}}^2 + (n_y - 1)S_{\bar{y}}^2](n_x + n_y)}{(n_x + n_y - 2)n_x n_y}}} \quad (7.7)$$

Отриманий експериментальний t-критерій порівнюють з його табличним значенням при відповідному числі ступенів свободи ймовірності 0,95. Якщо розраховане експериментальне значення t-критерію менше табличного, то різниця між методами аналізу незначна і методи адекватні один одному. Якщо $t_{\text{експ.}} > t_{\text{табл.}}$, то методи адекватними визнати неможна.

Приклад визначення більш достовірного методу

При проведенні аналізу речовини двома методами були отримані наступні результати: $\bar{x} = 98,10$; $S_{\bar{x}} = 0,08$; $n_x = 6$; $\bar{y} = 97,50$; $S_{\bar{y}} = 0,20$; $n_y = 6$.

Визначаємо експериментальне значення t-критерію:

$$t_{\text{експ.}} = \frac{98,10 - 97,50}{\sqrt{\frac{[(6-1)0,08^2 + (6-1)0,20^2](6+6)}{(6+6-2)6 \cdot 6}}} = \frac{0,60}{0,09} = 6,67$$

Табличне значення $t_{0,95}$ при $f = 6+6-2=10$ дорівнює 2,23 (таблиця 7.1). Оскільки $6,67 > 2,23$ та $t_{\text{експ.}} > t_{\text{табл.}}$, то методи неадекватні і значно відрізняються один від одного.

Визначення промахів вимірювання

Методами математичної обробки також встановлюють грубі помилки – промахи – результати вимірів, які значно відхиляються від інших. Промахи визначають, використовуючи Q-критерій (таблиця 7.2). Для обробки за Q-критерієм результати вимірювань розташовують у зростаючий ряд і визначають $Q_{\text{експ.}}$ за формулою:

$$Q_{\text{експ.}} = \frac{|X_{\text{пр}} - X_{\alpha}|}{X_{\text{мак.}} - X_{\text{мін.}}} \quad (7.8)$$

де – $X_{\text{пр.}}$ – результат, який можна вважати промахом;

X_{α} – результат, найближчий до промаху;

$X_{\text{мак.}}$ та $X_{\text{мін.}}$ – максимальне та мінімальне значення в ряду.

Отримане значення $Q_{\text{експ.}}$ порівнюють з табличним (таблиця 7.2) при даному числі дослідів n . Якщо $Q_{\text{експ.}} > Q_{\text{табл.}}$, то має місце промах. Промахи звичайно відкидають.

Таблиця 7.2 – Значення Q-критерію

Q-критерій	n	3	4	5	6	7	8	9	10
	Q _{0,95}	0,94	0,77	0,64	0,56	0,51	0,48	0,44	0,42
	Q _{0,99}	0,99	0,89	0,86	0,70	0,64	0,58	0,54	0,53

Крім Q-критерію для визначення промахів використовують також 3S-критерій, за яким відхилення одиничного вимірювання від \bar{x} на повинно перевищувати 3S, інакше має місце промах.

Приклад визначення промаху

При аналізі зразку було отримано п'ять результатів: 10,2; 10,3; 10,1; 10,9; 10,3%. За припущенням 10,9% – промах. Розташовуємо результати у порядку зростання: 10,1; 10,2; 10,3; 10,3; 10,9. За формулою 7.6 розраховуємо Q_{експ.}:

$$Q_{\text{експ.}} = \frac{10,9 - 10,3}{10,9 - 10,1} = 0,75$$

Отримане значення Q_{експ.} порівнюють з Q_{табл.} при n=5 та ймовірності 0,95 дорівнює 0,64. Оскільки 0,75 > 0,64 і Q_{експ.} > Q_{табл.}, то має місце промах.

Часто виникає необхідність за 2-3 результатами визначити кількість паралельних аналізів для досягнення необхідної точності.

Приклад визначення необхідної кількості паралельних вимірів:

При аналізі речовини отримані результати 15,60 та 15,00%. Необхідно розрахувати кількість паралельних аналізів для отримання похибки не більше 5%, що забезпечує необхідну точність аналізу. Визначаємо величину випадкової похибки результату аналізу для двох значень (n=2; f = 2 – 1 = 1):

$$\bar{x} = \frac{1}{2}(15,60 + 15,00) = 15,30$$

Відхилення дорівнюють 15,60 – 15,30 = 0,30 та 15,00 – 15,30 = -0,30;

$$S = \sqrt{\frac{(15,60 - 15,30)^2 + (15,00 - 15,30)^2}{2 - 1}} = 0,42$$

$$S_{\bar{x}} = 0,42 / \sqrt{2} = 0,30$$

Визначаємо достовірний інтервал (при α=0,95; f=1):

$$E = S_{\bar{x}} \cdot t = 0,30 \cdot 12,71 = 3,81$$

E можна представити у відсотках: E,% = E · 100% / \bar{x} = 3,81 · 100% / 15,30 = 24,92%.

Для досягнення інтервалу довіри у 5% необхідно змінити t-критерій, який задається числом ступенів свободи f. Оскільки отриманий результат 24,92% приблизно у 5 разів перевищує необхідні 5%, то потрібна величина t-критерію повинна дорівнювати або бути менша наступного табличного значення: t_{табл.} = 12,71/5 = 2,54. За таблицею 7.1 визначаємо, що найближчий t-критерій має

значення $t_{0,95} = 2,45$ при $f=6$. Значить, необхідне число паралельних аналізів можна знайти з $f = n-1$, звідки $n = f+1=6+1=7$. У цьому випадку:

$$E = S_{\bar{x}} \cdot t = 0,30 \cdot 2,45 = 0,74$$

або у відсотках:

$$E, \% = E \cdot 100\% / \bar{x} = 0,74 \cdot 100\% / 15,30 = 4,83\%$$

7.6. Приклади гравіметричних визначень

Визначення кристалізаційної води в кристалогідраті $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Речовини, які містять кристалізаційну воду, називають *кристалогідратами*. Деякі кристалогідрати під час зберігання можуть втрачати частину кристалізаційної води. Цей процес називають *вивітрюванням*. Інші можуть вбирати вологу з повітря – *розпливання кристалів*. Для того, щоб кристалогідрати не змінювали свого складу, їх зберігають у банках з притертими пробками.

$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ втрачає кристалізаційну воду при температурі 120–125 °С.

Методика проведення аналізу.

- Бюкс миють і висушують у сушильній шафі впродовж 30–40 хв. при температурі 120–125 °С. Охолоджують в ексікаторі до кімнатної температури і зважують на аналітичних терезах. Цю операцію виконують доти, доки бюкс не набуде сталої маси.
- У підготовлений для аналізу бюкс вміщують 2-3 г кристалогідрату і точно зважують його на аналітичних терезах.
- Відкривають бюкс, кладуть кришку на ребро і вміщують у сушильну шафу на 1,5–2 год. при температурі 120–125 °С.
- Бюкс закривають, охолоджують в ексікаторі і зважують на аналітичних терезах.

Висушування повторюють доти, доки маса бюкса із залишком не буде сталою. Масу кристалізаційної води у кристалогідраті $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ визначають за різницею мас взятої наважки до і після висушування:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_1 - m_2, \quad (7.9)$$

де m_1 – маса бюкса з наважкою до висушування, г; m_2 – маса бюкса з наважкою після висушування, г.

Масову частку кристалізаційної води в кристалогідраті $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ обчислюють за формулою:

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{q} \cdot 100\%, \quad (7.10)$$

де q – наважка $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Визначення вологості хліба

Вологість речовини – масова частка гігроскопічної води в цій речовині. Кількість гігроскопічної води в речовині змінюється залежно від ступеня її подрібнення та вологості навколишнього повітря. Визначення гігроскопічної

води здебільшого виконують при температурі 105–110°C. Для збільшення поверхні зразка його подрібнюють на порошок (мінерали, вугілля, солі тощо) або розрізають на дрібні кусочки (папір, шкіра та ін.).

Вологість є важливим показником харчової цінності хліба, макаронних виробів тощо, оскільки кожний зайвий відсоток вологи зменшує енергетичну цінність харчових продуктів. Наприклад, енергетична цінність 1 кг хліба при наявності вологості в 1% зменшується на 167–209 кДж. Крім того, при зайвій вологості харчові продукти мають низькі органолептичні властивості, гірше засвоюється, швидше пліснявіють. Вологість різних сортів хліба коливається від 43% до 54 %.

Методика проведення аналізу.

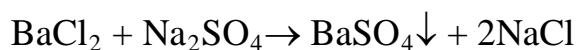
- Бюкс із кришкою висушують у сушильній шафі при температурі 105–110 °С упродовж 30–40 хв., охолоджують в ексікаторі до кімнатної температури, зважують на аналітичних терезах. Цю операцію повторюють доти, доки маса бюкса не буде сталою.
- Для визначення вологості хліба відбирають його м'якушку, подрібнюють, перемішують і вносять 5 г проби у попередньо зважений бюкс із кришкою.
- Бюкс із наважкою і відкритою кришкою ставлять у сушильну шафу при температурі 140°C на 40 хв. і масу доводять до сталої. Зменшення маси відповідає кількості вологи у взятій наважці.
- Обчислюють масову частку вологи в хлібі за формулою і порівнюють її з реально допустимою.
- Масову частку води у взятій наважці обчислюють за формулою:

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m - m_c}{m} \cdot 100\%, \quad (7.11)$$

де m – маса вихідної наважки, г; m_c – маса висушеної наважки, г.

Визначення сульфатів у вигляді барій сульфату

Сірка дуже поширена в природі і є складовою частиною багатьох технічних матеріалів. Тому її часто доводиться визначати при аналізі природних зразків і промислової продукції. Одним з методів визначення Сульфуру є гравіметричний метод, при якому Сульфур переводять у барій сульфат:



Барій сульфат не зовсім відповідає вимогам до осадів у ваговому аналізі (розчинність BaSO_4 – 2,3 мг/л). Але розчинність осаду можна зменшити дією однойменних іонів. Потрібний для цього надлишок Ba^{2+} -іонів можна обчислити, виходячи з величини добутку розчинності BaSO_4 .

Для виготовлення розчину осаджувача на технічних терезах зважують 2 г BaCl_2 і розчиняють його в 50 см³ води.

Сульфат-іони осаджують у вигляді кристалічного осаду. Для аналізу беруть наважку, що становить 0,01 еквівалентної маси сульфату. На аналітичних терезах зважують 0,7–0,8г натрій сульфату з точністю до 0,0001г і розчиняють у 100 см³ води (якщо в утвореному розчині є каламуті механічних домішок, його фільтрують). До розчину добавляють 2–3 краплі

розчину метилового оранжевого і краплями концентрованої хлоридної (соляної) кислоти, поки забарвлення індикатора не зміниться на червоне. Після цього ще додають 1 см³ кислоти.

Розчини сульфату, що досліджують, і барій дихлориду нагрівають до кипіння і повільно, краплями додають до розчину сульфату розчин барій дихлориду, аж поки не додають 2/3 осаджувача, решту осаджувача доливають відразу. Стакан з осадом закривають папером і залишають відстоюватися 2–2,5 год. Перевіряють повноту осадження, для цього в окремій пробірці до прозорого розчину над осадом додають кілька крапель BaCl₂. Якщо повноти осадження не досягнуто, то розчин з осадом нагрівають, додають 1 г барій дихлориду, розчиненого в 20 см³ води, і вміст стакана знову відстоюють.

Осад після відстоювання відфільтровують крізь щільний фільтр із синьою смужкою і промивають його на фільтрі 2–3 рази малими порціями холодної води. У промивних водах перевіряють на наявність Cl⁻ іонів, щоб упевнитися у повноті промивання. Осад разом з фільтром висушують у сушильній шафі, переносять у зважений тигель, фільтр спалюють і осад прожарюють за температури 750–800°C протягом 30 хвилин. Потім тигель охолоджують в ексикаторі і зважують на аналітичних терезах. За знайденою масою барій сульфату обчислюють масову частку сульфату.

$$\omega(SO_4^{2-}) = \frac{Mr(SO_4^{2-}) \cdot B}{Mr(BaSO_4) \cdot q} \cdot 100\% \quad (7.12)$$

де $Mr(SO_4^{2-})$ і $Mr(BaSO_4)$ – відповідно відносні молекулярні маси сульфат-іона і барій сульфату; B – маса осаду вагової форми в грамах; q – маса наважки в грамах.

Контрольні питання.

- 1. Який метод аналізу називають гравіметричним?*
- 2. Які види гравіметричного аналізу ви знаєте?*
- 3. Що таке осаджувана форма? Яким вимогам вона має відповідати?*
- 4. Що таке гравіметрична форма? Яким вимогам вона має відповідати?*
- 5. У чому переваги й недоліки гравіметричного аналізу?*
- 6. Які посуд і обладнання використовують у гравіметричному аналізі?*
- 7. Опишіть найважливіші операції гравіметричного аналізу.*
- 8. Що означає вислів "довести тигель (бюкс) до сталої маси"?*
- 9. Опишіть методикку визначення вологості речовин методом гравіметрії.*
- 10. Які типи похибок можуть виникати при проведенні аналізу?*

8. ТИТРИМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ

8.1. Посуд для об'ємного аналізу

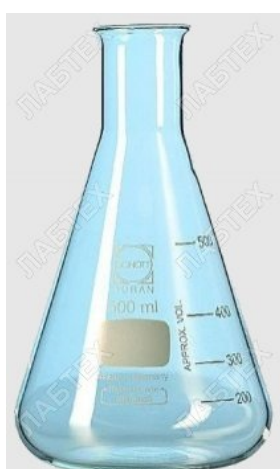
Для проведення титриметричного аналізу необхідні (рисунок 8.1):

- **Колби** (конічні, плоскодонні) – скляний посуд місткістю 25–1000 см³ для зберігання розчинів.
- **Колби мірні** – колби певної місткості (25, 50, 100, 500, 1000 см³), які слугують для відмірювання точного об'єму рідини, для приготування розчинів. Мірні колби великої ємності (500–1000 см³) призначені переважно для приготування робочих розчинів. Мірні колби меншої місткості (200–500 см³) використовують для розчинення речовини, яку аналізують. Наважку речовини переносять з годинникового скла в колбу через суху лійку з широкою шийкою. Скло і лійку старанно промивають водою, наливають у колбу воду приблизно до половини і перемішують розчин до повного розчинення речовини. Чекають доки температура колби зрівняється з температурою повітря (розчинення речовини часто супроводжується охолодженням або нагріванням) і доливають воду у колбу майже до «мітки» (риски на шийці колби). Останні порції води треба доливати дуже обережно, поки нижній меніск рідини в колбі торкнеться «мітки». При спостереженні рівня меніска, око спостерігача повинно бути в одній горизонтальній площині з «міткою» колби. На шийці колби вище «мітки» не повинні залишатись окремі краплі води. Мірні колби мають на шийці у більшості випадків одну риску. Такі колби калібровані на виливання, тобто об'єм налитого в колбу розчину відповідає її нормальному об'єму. Але вилитий з колби розчин матиме трохи менший об'єм, тому що частина розчину змочує стінки і залишається в колбі. Колби з двома «мітками на шийці» калібровані одночасно на вливання і виливання. Об'єм розчину, налитого в колбу до верхньої риски, трохи більший за номінальний, але коли цей розчин вилити з колби, то його об'єм точно дорівнюватиме зазначеному.
- **Піпетки** – калібровані скляні трубки, за допомогою яких переносять точний об'єм розчину з однієї посудини в іншу. Бувають піпетки з розширенням і однією міткою вгорі на вузькій частині (піпетка Мора) або градуйовані. За об'ємом є макропіпетки (місткістю 10–100 см³) і мікропіпетки (місткістю 0,1–5 см³). Піпетка Мора і більшість градуйованих піпеток калібровані найчастіше на повне виливання, тобто об'єм повністю вилитого розчину з піпетки дорівнює номінальній місткості піпетки. Застосовуються також циліндричні градуйовані піпетки з поділками, які нанесені по всій довжині, щоб отримати номінальний об'єм розчину, зазначений на такій піпетці, потрібно вилити розчин з піпетки не повністю, а зупинитися на поділці, яка відповідає номінальній місткості піпетки. Такі піпетки не зовсім точні, використовується для приблизного відмірювання розчинів. В аналітичній практиці найбільш поширені піпетки Мора. Рідину у піпетку втягують гумовою грушею крізь верхній отвір

піпетки, стежачи, щоб рівень розчину піднявся трохи вище риски на піпетці. Після цього вказівним пальцем закривають отвір, виймають з розчину піпетку і зайвий розчин з піпетки випускають, обережно відсуваючи вбік палець. Нижній меніск розчину повинен бути на одному рівні з «міткою» – рисою на піпетці. При виливанні кінчик піпетки повинен доторкатися до стінок посудини, щоб розчин не розбризкувався. Зазвичай після виливання в кінчику піпетки залишається трохи розчину. Не слід видувати цей залишок, тому що його враховують при нанесенні риски («мітки» на піпетці).

При користуванні піпеткою треба додержуватись певних правил:

☞ при наповненні піпетки її кінчик весь час повинен бути занурений у розчин, інакше в неї може потрапити повітря.



a



б



в



г



д

*Рис. 8.1. Вимірювальний посуд для титриметричного аналізу:
а – конічна колба на 250 см³; б – мірні колби; в – бюретки;
г – градуйовані піпетки; д – піпетка з розширенням (піпетка Мора)*

8.2. Приготування робочих розчинів

Робочим або титрованим розчином називається розчин реактиву відомої концентрації.

Існують наступні основні способи приготування робочих розчинів:

➤ безпосереднє зважування потрібної кількості необхідної речовини і розчинення взятої наважки в певному об'ємі розчинника. Хімічні сполуки, які придатні для приготування розчинів цим способом, називаються **вихідними речовинами**, а отримані в такий спосіб розчини називають **розчинами з установленим титром**. Однак не всі препарати придатні для цього, тому що **вихідні (еталонні) речовини** повинні відповідати певним вимогам:

- бути хімічно чистими і за складом чітко відповідати хімічній формулі;
- бути стійкими під час зберігання як у сухому, так і в розчиненому стані (не бути гігроскопічними, не поглинати з повітря вуглекислий газ тощо);
- мати відносно велику молекулярну масу, бо у цьому випадку доводиться брати досить велику наважку препарату, внаслідок чого зменшується відносна похибка, пов'язана з неточністю зважування.

До вихідних речовин належать такі хімічні сполуки: NaCl – натрій хлорид; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – натрій тетраборатдекагідрат (бура); $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – оксалатна кислота дигідрат; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – калій дихромат; KBrO_3 – калій бромат та ін.

Більшість речовин, які застосовують в об'ємному аналізі, не є вихідними речовинами. Наприклад, сульфатна кислота H_2SO_4 є гігроскопічною речовиною, натрій гідроксид NaOH вбирає CO_2 з повітря, хлоридна кислота HCl "димить" на повітрі. Взяти точну наважку цих речовин практично неможливо, тому можна приготувати розчин лише приблизної концентрації.

Тому при приготуванні робочих розчинів застосовують інші методи встановлення точної концентрації:

➤ встановлення концентрації робочих розчинів за розчинами вихідних речовин. Наважку речовини для приготування робочого розчину беруть на технічних терезах, не звертаючи особливої уваги на точність зважування, і розчиняють у потрібному об'ємі води. Потім відбирають певний об'єм розчину вихідної речовини і титрують його робочим розчином. За даними, знайденими при цьому титруванні, обчислюють точну концентрацію робочого розчину, користуючись рівнянням $C_{\text{H1}} \cdot V_1 = C_{\text{H2}} \cdot V_2$ (див. нижче);

➤ встановлення концентрації робочих розчинів за іншими робочими розчинами. Робочий розчин, концентрація якого встановлена за розчином вихідної речовини, можна у свою чергу використати для встановлення концентрації іншого робочого розчину;

➤ іноді робочі розчини готують із **стандарт-титрів або фіксаналів**. **Фіксанал** містить точну наважку речовини (найчастіше 0,1 моль-еквівалент) у скляній запаяній ампулі. Вміст ампули кількісно переносять у мірну колбу певної місткості, розчиняють у воді і доводять об'єм до мітки.

8.3. Розрахунки в титриметрії

Як вже зазначалось, за принципом виконання титрування, розрізняють пряме і непряме титрування.

Методика прямого титрування і обчислення за результатами прямого титрування

Методика прямого титрування

- Піпеткою відбирають точний об'єм досліджуваного розчину (V , см^3), переносять його в конічну колбу для титрування (рисунк 8.1 а) і добавляють 2–3 краплі правильно вибраного індикатору.
- Бюретку закріплюють на штативі (рисунк 8.2), наповнюють її робочим розчином (*титрантом*), який повністю реагує з досліджуваною речовиною.
- Повільно титрують досліджуваний розчин, тобто добавляють з бюретки титрант краплями при постійному перемішуванні до зміни забарвлення індикатора.
- Відмічають точний об'єм титранту (V_T), витраченого на взаємодію з досліджуваним розчином. Для обчислень завжди беруть середнє значення об'єму з трьох повторних титрувань, розходження між якими не повинно перевищувати $0,1 \text{ см}^3$.

Усі обчислення в титриметричному аналізі проводять на основі **закону еквівалентів**: $C_{H1} \cdot V_1 = C_{H2} \cdot V_2$, де C_{H1} і C_{H2} та V_1 і V_2 – молярна концентрація еквіваленту та об'єм розчинів 1 і 2 відповідно.

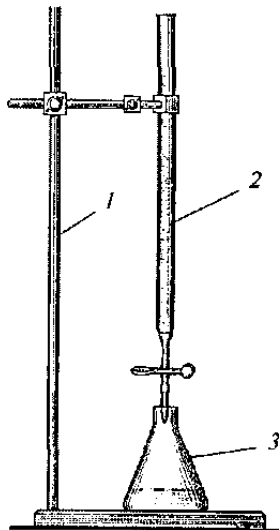


Рис. 8.2. Установка для проведення титрування:
1 – штатив; 2 – бюретка; 3 – колба конічна з розчином

Обчислення за результатами прямого титрування

За результатами титрування можна обчислити:

- молярну концентрацію еквіваленту (C_H) досліджуваного розчину і його титр (T);
- масу речовини в досліджуваному розчині;
- масову частку чистої речовини в суміші або розчині.

Обчислення молярної концентрації еквівалента досліджуваного розчину і його титру

Приклад 1. На титрування 20 см³ досліджуваного розчину кислоти витрачено 10 см³ розчину лугу (титранту) з C_н = 0,5. Чому дорівнює молярна концентрація еквіваленту кислоти?

Розв'язування: Згідно закону Ріхтера (закону еквівалентів) можна записати:

$$C_{\text{н(лугу)}} \cdot V_{\text{(лугу)}} = C_{\text{н(к-ти)}} \cdot V_{\text{(к-ти)}}$$

Тоді:

$$C_{\text{н(к-ти)}} = \frac{C_{\text{н(луг)}} \cdot V_{\text{(луг)}}}{V_{\text{(к-ти)}}} = \frac{10 \cdot 0,5}{20} = 0,25 \text{ моль / л}$$

Отже молярна концентрація еквіваленту досліджуваного розчину кислоти 0,25 моль/л.

Приклад 2. Обчислити титр розчину HCl з C_н = 0,25.

Розв'язування: В 1 л розчину з C_н = 0,25 моль/л міститься кількість еквівалентів HCl 0,25 моль, тобто 0,25 моль · 36,5 г/моль = 9,125 г HCl.

$$\text{Звідки: } T = \frac{9,125 \text{ г}}{1000 \text{ см}^3} = 0,009125 \text{ г / см}^3$$

Обчислення маси речовини у досліджуваному розчині

Якщо на титрування досліджуваного розчину витрачено (V, л) титранту з молярною концентрацією еквівалента C_н (моль/л), то масу досліджуваної речовини (m, г) в цьому об'ємі розчину обчислюють за виразом $m = CVM_{\text{екв.}}$, де M_{екв.} – молярна маса еквівалента речовини, г/моль.

Приклад. Обчислити масу сульфатної кислоти, що міститься у 200 см³ досліджуваного розчину, якщо титруванням встановлено, що молярна концентрація еквіваленту сульфатної кислоти дорівнює 0,25 моль/л.

Розв'язування: Об'єм 200 см³ = 0,2 л. Молярна маса еквіваленту сульфатної кислоти M_{екв.} = M/2 = 98 г/моль/2 = 49 г/моль. Маємо:

$$m = 0,25 \text{ моль/л} \cdot 0,2 \text{ л} \cdot 49 \text{ г/моль} = 2,45 \text{ г}$$

Обчислення масової частки (ω,%) чистої речовини в технічному препараті

Приклад. 20 г технічного KOH розчинили у 1 л води. На титрування 200 см³ приготованого розчину витратили 100 см³ хлоридної кислоти з C_н = 0,2 моль/л. Обчислити масову частку KOH у технічному препараті.

Розв'язування: Розрахуємо C_н KOH. C_н KOH = (C_н HCl · V_{HCl}) / V_{KOH}.
C_н KOH = (0,2 моль/л · 0,1 л) / 0,2 л = 0,1 моль/л. Тоді маса KOH у розчині складає:
 $m = CVM_{\text{екв.}}$, де M_{екв. KOH} = M_{KOH} / 1 = 56 г/моль.

$$m_{\text{KOH}} = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 1 \text{ л} \cdot 56 \text{ г/моль} = 5,6 \text{ г}$$

Масова частка (ω ,%) КОН у вихідному препараті складе:

$$\omega = 5,6 \text{ г} / 20 \text{ г} \cdot 100\% = 28\%$$

Методика непрямого (зворотного) титрування і обчислення за результатами непрямого титрування

Непряме титрування можна проводити методом заміщення або методом залишків.

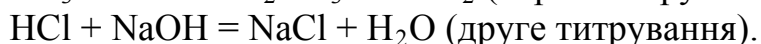
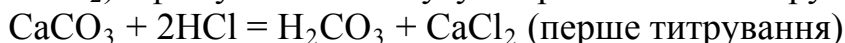
Метод залишків полягає у тому, що до досліджуваного розчину з невідомою концентрацією $C_{\text{нх}}$, додають відміряну кількість титрованого розчину реактиву (тобто реактиву з точно відомою концентрацією $C_{\text{н}}$), взятого у надлишку проти кількості досліджуваної речовини, потім титрують надлишок цього реактиву відповідним робочим розчином.

Якщо об'єм першого титрованого (робочого) розчину реактиву, взятого у надлишку, дорівнює V_1 (см³), його молярна концентрація еквівалента $C_{\text{н1}}$ (моль/л), а другого робочого розчину, витраченого на титрування надлишку першого розчину, дорівнює V_2 (см³) з концентрацією $C_{\text{н2}}$ (моль/л), то добуток $V_1 \cdot C_{\text{н1}}$ дорівнюватиме кількості еквівалентів речовини першого титрованого розчину (ммоль), а $V_2 \cdot C_{\text{н2}}$ – кількості еквівалентів речовини другого робочого розчину, витраченого на титрування надлишку першого титрованого розчину (зворотне титрування). Отже, різниця $V_1 \cdot C_{\text{н1}} - V_2 \cdot C_{\text{н2}}$ дорівнює кількості еквівалентів речовини першого розчину, що прореагував із досліджуваною речовиною. Помноживши цю різницю на молярну масу еквівалента досліджуваної речовини, обчислюють її масу (мг) у взятому для аналізу об'ємі розчину V (см³): $m = M_{\text{екв.}} \cdot (C_{\text{н1}} V_1 - C_{\text{н2}} V_2)$, мг.

Можна обчислити також молярну концентрацію еквівалента досліджуваного розчину $C_{\text{х}}$, якщо відомо об'єм V :

$$C_{\text{х}} = (C_{\text{н1}} V_1 - C_{\text{н2}} V_2) / V_{\text{х}}, \text{ моль/л}$$

Наприклад, для визначення вмісту CaCO_3 у вапняку застосовувати пряме титрування незручно, тому що CaCO_3 реагує з хлоридною кислотою дуже повільно. У цьому випадку застосовують метод залишків. До наважки проби вапняку добавляють зайву кількість (V_1 , см³) титрованого розчину хлоридної кислоти (перший робочий розчин, $C_{\text{н1}}$). Після повного розчинення CaCO_3 надлишок введеної хлоридної кислоти титрують розчином їдкового лугу (другий робочий розчин $C_{\text{н2}}$) і фіксують об'єм лугу витраченого на титрування, V_2 , см³:



Приклад. Наважку вапняку (CaCO_3) масою 0,8200 г розчинили у 100 см³ нітратної кислоти з $C_{\text{н}} = 0,2$. На зворотне титрування кислоти витрачено 26 см³ розчину калій гідроксиду з $C_{\text{н}} = 0,2$. Скільки нерозчинних у кислоті домішок містив зразок вапняку?

Розв'язування: Визначимо кількість еквівалентів речовини нітратної кислоти, яку витратили на розчинення вапняку:

$$V(\text{HNO}_3) \cdot C_{\text{н}}(\text{HNO}_3) = 100 \text{ см}^3 \cdot 0,2 = 20 \text{ ммоль}$$

Визначимо кількість еквівалентів речовини калій гідроксиду, яку витратили на титрування надлишку кислоти (зворотне титрування), що не прореагував з вапняком:

$$V(\text{KOH}) \cdot C_{\text{H}(\text{KOH})} = 26 \text{ см}^3 \cdot 0,2 = 5,2 \text{ ммоль}$$

Різниця $V(\text{HNO}_3) \cdot C_{\text{H}(\text{HNO}_3)} - V(\text{KOH}) \cdot C_{\text{H}(\text{KOH})}$ дорівнює кількості речовини еквівалентів нітратної кислоти, що прореагувала із вапняком: $20 \text{ ммоль} - 5,2 \text{ ммоль} = 14,8 \text{ ммоль}$.

Визначимо масу вапняку у наважці:

$$m(\text{вапняку}) = CVM_{\text{екв.}}, M_{\text{екв.}}(\text{вапняку}) = M(\text{вапняку})/2, \text{ г/моль}$$

$$M_{\text{екв.}} = 100/2 = 50 \text{ г/моль. } m(\text{вапняку}) = 14,8 \text{ ммоль} \cdot 50 \text{ г/моль} =$$

$$0,7400 \text{ г. Визначаємо вміст нерозчинних у вапні домішок } (\omega, \%):$$

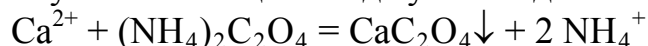
$$\omega = (0,8200 - 0,7400) / 0,8200 \cdot 100\% = 9,75\%$$

Зазначимо, що вибір методики прямого або зворотного титрування зумовлений швидкістю і повнотою взаємодії досліджуваної речовини з титрантом.

Метод заміщення. Принцип методу заміщення полягає у тому, що визначуваний йон заміщують еквівалентною кількістю іншого йону або елемента, які вже можна визначити прямим титруванням.

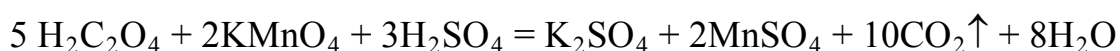
Наприклад, відомо, що йони Кальцію в розчинах не здатні до окисно-відновних реакцій. Тому для їх визначення не застосовують прямих методів титрування окисниками чи відновниками. Методом заміщення можна визначити йони Кальцію, користуючись тим, що вони дають у певних умовах нерозчинний осад з йонами $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Йони $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ у свою чергу легко окиснюються робочим розчином калію перманганату.

Спочатку йони Кальцію осаджують надлишком розчину амоній оксалату:



Осад кальцій оксалату відфільтровують, промивають водою і розчиняють у сульфатній кислоті: $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

З рівняння видно, що у розчин переходить оксалатна кислота, кількість якої еквівалентна кількості йонів Кальцію, що містяться в досліджуваному розчині. Оксалатну кислоту потім титрують робочим розчином калій перманганату:



Кількість витраченого на титрування розчину KMnO_4 еквівалентна кількості оксалатної кислоти, а кількість останньої в свою чергу еквівалентна кількості йонів Кальцію. Маючи це на увазі, легко обчислити масу йонів Кальцію: $m_{\text{Ca}^{2+}} = C_{\text{нКМно}_4} \cdot V_{\text{КМно}_4} \cdot \frac{M_{\text{eCa}^{2+}}}{1000}$, г ($C_{\text{нКМно}_4}$ – молярна концентрація еквіваленту розчину калій перманганату, моль/л; $V_{\text{КМно}_4}$ – об'єм розчину KMnO_4 , витраченого на титрування, см^3 ; $M_{\text{eCa}^{2+}}$ – молярна маса еквіваленту йонів Кальцію, г/моль).

8.4. Точка еквівалентності

Процес титрування полягає в тому, що робочий розчин реактиву поступово добавляють до розчину речовини, яку визначають, поки не буде досягнуто еквівалентне співвідношення реагуючих речовин. Цей момент титрування називають *точкою еквівалентності*. Правильне визначення точки еквівалентності має вирішальне значення для правильності результатів аналізу.

Позначимо речовину, яку визначають, літерою **B**, а реактив (робочий розчин), за допомогою якого визначають речовину **B**, – літерою **A**. Тоді на початку титрування в розчині є надлишок речовини **B**. Реактив **A**, який ми поступово добавляємо до розчину **B**, практично майже повністю витрачається на утворення продукту реакції **AB**. Тому перед точкою еквівалентності співвідношення між концентраціями реагуючих речовин характеризується нерівністю:

$$[B] > [A]$$

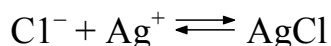
Після точки еквівалентності ми вводимо вже певний надлишок реактиву **A**, тому тут має місце нерівність:

$$[B] < [A]$$

Концентрації **A** і **B** тільки в точці еквівалентності стають однаковими. Точку еквівалентності не можна трактувати як такий момент титрування, коли реакція між **A** і **B** закінчилась або, як такий моменту титрування, коли концентрація **B** дорівнює нулю. У точці еквівалентності, як і в кожний інший момент титрування, між компонентами реакції існує динамічна рівновага і реакція проходить в обох напрямках. Наприклад, коли між концентраціями **A** і **B** існує еквівалентне співвідношення, у кожний момент часу частина молекул **AB** розкладається, утворюючи речовини **A** і **B**, які в свою чергу реагують між собою, утворюючи знову продукт реакції **AB**.

Визначення точки еквівалентності полягає у визначенні точки, коли концентрації реагуючих речовин стають еквівалентними.

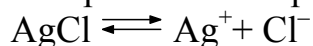
Приклад. Утворення важкорозчинного осаду аргентум хлориду лежить в основі визначення хлоридів методом осадження. Йони Cl^- титрують розчином аргентум нітрату, при цьому відбувається реакція:



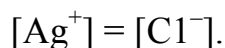
До досягнення точки еквівалентності практично всі йони Аргентуму зв'язуються хлорид-іонами у важкорозчинний осад AgCl . Тому концентрація хлорид-іонів у розчині значно більша за концентрацію йонів Аргентуму:

$$[\text{Cl}^-] > [\text{Ag}^+]$$

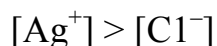
У точці еквівалентності в розчині немає надлишку хлорид-іонів чи йонів Аргентуму, але ці йони присутні в розчині внаслідок того, що осад AgCl не є абсолютно нерозчинним і певна частина йонів, відповідно до величини розчинності осаду, переходить з кристалічної ґратки осаду в розчин:



З наведеного рівняння видно, що в розчин переходить однакова кількість катіонів і аніонів, тобто в точці еквівалентності маємо співвідношення:



Нарешті, коли до розчину хлориду добавлено невеликий надлишок розчину аргентум нітрату, концентрація йонів Аргентуму стає більшою за концентрацію хлорид-іонів:



8.5. Встановлення точки еквівалентності за допомогою індикаторів

Існують різні способи визначення точки еквівалентності. Наприклад, для визначення точки еквівалентності можна застосувати індикатор або ввести в розчин певний металевий електрод і, в процесі титрування, вимірювати його потенціал. В останньому випадку точку еквівалентності знаходять за аналізом залежності зміни потенціалу від об'єму добавленого робочого розчину. Це спосіб *потенціометричного титрування*.

Розглянемо докладніше індикаторний спосіб визначення точки еквівалентності, як найбільш простий і доступний.

Індикатори – хімічні сполуки, за допомогою яких встановлюють точку еквівалентності. Індикаторами можуть бути речовини, здатні вступати в хімічні реакції з робочим розчином при певній його концентрації (або з визначуваною речовиною), причому утворені продукти реакції легко помітити неозброєним оком. Продукт реакції може бути розчинною забарвленою сполукою або кольоровим чи безбарвним осадом.

Індикатори поділяються на окремі групи за різними принципами: технікою застосування, оборотністю форм, в яких індикатори існують, типом хімічної реакції, яка лежить в основі визначення за допомогою даного індикатору.

За технікою застосування розрізняють *внутрішні* і *зовнішні* індикатори.

Внутрішні індикатори – речовини, що вводяться для встановлення точки еквівалентності безпосередньо в розчин, який титрують. Такі індикатори найзручніші, тому дуже поширені. Кінцеву точку титрування розпізнають за зміною кольору індикатора в розчині або за появою чи зникненням осаду. Іноді внутрішніми індикаторами користуватись незручно або неможливо, тоді застосовують зовнішні індикатори. Це буває, наприклад, тоді, коли при титруванні утворюються забарвлені осадки, що маскують зміну кольору індикатора. **Визначення з зовнішнім індикатором ведуть**, відбираючи в процесі титрування час від часу краплину розчину і встановлюючи за допомогою якісної реакції з індикатором, присутність у розчині йонів, які визначають. Перше титрування звичайно вважають орієнтовним. При повторному титруванні, коли вже приблизно відома кількість робочого розчину, що витрачається на визначення, добавляють одразу майже всю цю кількість розчину і роблять краплинні проби на йони, які визначають тільки поблизу точки еквівалентності. Для титрування із зовнішніми індикаторами треба мати досить великий практичний досвід і витратити значно більше часу,

ніж для титрування з внутрішніми індикаторами. Тому такі визначення застосовують порівняно рідко.

За оборотністю форм індикатори бувають оборотні і необоротні.

Оборотні індикатори – сполуки, які здатні існувати в двох формах, причому реакція переходу однієї форми в іншу і навпаки є оборотною. Механізм зміни забарвлення індикатора пояснюють *йонною теорією Оствальда*, суть якої зводиться до того, що молекули та йони індикатора мають різне забарвлення. До цього типу належить більшість відомих індикаторів. Прикладом оборотних індикаторів є *метилоранж*. У лужному середовищі він забарвлений у жовтий колір, а в кислому – у червоний. Зміна червоного забарвлення на жовте або навпаки може відбуватися в обох напрямках багато разів залежно від присутності у розчині надлишку кислоти чи лугу. Оборотні індикатори зручні й тим, що при випадковому введенні надто великої кількості робочого розчину визначення все-таки можна закінчити правильно, для цього до перетитрованого розчину треба додати ще певну кількість досліджуваної речовини (при цьому індикатор відновить свій попередній колір) і обережно дотитрувати розчин.

Оборотні індикатори бувають одноколірними (наприклад, фенолфталеїн) або двоколірними (наприклад, метиловий оранжевий, метиловий червоний та ін.).

Одноколірні індикатори мають забарвлення лише в одній, звичайно йонній формі. Молекулярна форма цих індикаторів безбарвна. Двоколірні індикатори забарвлені і в молекулярній, і в йонній формі. Колір цих форм різний і залежить від рН середовища.

Необоротні індикатори – це сполуки, які під впливом надлишку реактиву руйнуються, і попереднє забарвлення яких не відновлюється від додавання надлишку визначуваної речовини. Прикладом необоротних індикаторів може бути той самий метилоранж, якщо він застосовується при титруванні розчином калій бромату. Робочий розчин калій бромату використовують при визначенні тривалентних миш'яку, сурми і деяких інших відновників. До того часу, поки в розчині є йони миш'яку чи сурми, калій бромат витрачається на їх окиснення і не реагує (або майже не реагує) з метилоранжем. Після досягнення точки еквівалентності калій бромат вступає в реакцію з метилоранжем, причому відбувається необоротне окиснення метилоранжу. Недоліком необоротних індикаторів є те, що їх забарвлення часто слабшає і навіть повністю зникає ще до точки еквівалентності. Це спостерігається в тих випадках, коли розчин погано перемішують, і пояснюється місцевим надлишком реактиву, який створюється під час титрування в окремих місцях розчину. Тому в процесі титрування часто доводиться додавати ще нові порції індикатора, щоб пересвідчитись в тому, що забарвлення індикатора зникло внаслідок введення надлишку робочого розчину, а не внаслідок поступового окиснення індикатора під час додавання робочого розчину.

За типом хімічної реакції, що лежить в основі визначення, існує кілька груп індикаторів.

Індикатори методів кислотно-основного титрування. Це забарвлені речовини органічного походження, які здатні існувати в двох формах, залежно від величини рН розчину. Вони належать до групи оборотних індикаторів. Найчастіше обидві форми цих індикаторів забарвлені в різний колір – так звані *двоколірні індикатори*. Рідше використовуються індикатори *одноколірні*, тобто такі, в яких забарвлена тільки одна форма. Кисотно-основні індикатори реагують на зміну концентрації водневих йонів і в цьому розумінні є специфічними індикаторами на водневі йони.

Індикатори методів окиснення-відновлення. Більшість цих індикаторів є також органічними речовинами, що можуть існувати в двох формах – окисненій і відновленій. Але, на відміну від кислотно-основних індикаторів, вони не специфічні відносно певних йонів, їх забарвлення змінюється, як правило, залежно від зміни величини окисно-відновного потенціалу розчину. Майже всі індикатори методів окиснення-відновлення – оборотні.

Індикатори методів осаждення. Ці індикатори здебільшого характеризуються специфічною дією відносно певних йонів. У цій групі слід окремо виділити так звані *адсорбційні індикатори*. Адсорбційні індикатори – це барвники, які адсорбуючись на поверхні осаду, що утворюється під час титрування, різко змінюють його забарвлення. Як адсорбуючі індикатори використовують: флуоресцеїн, дихлорфлуоросцеїн, йодеозин та ін.

Індикатори – це не просто будь-які речовини, що дають з реактивом *A* або з речовиною *B* забарвлені чи малорозчинні сполуки.

Індикатор повинен реагувати з реактивом *A*, що застосовується для титрування (чи з визначуваною речовиною *B*) при такій концентрації останнього, яка має бути в точці еквівалентності.

При розгляді процесів титрування замість концентрації реагуючих речовин зручно користуватись десятковим логарифмом числового значення концентрації, взятим з оберненим знаком – від'ємним логарифмом концентрації. Позначимо від'ємний логарифм концентрації реактиву *A* в точці еквівалентності $-\lg A_{екв}$ через $pA_{екв}$; від'ємний логарифм концентрації реактиву *A*, при якій останній вступає в реакцію з індикатором, – через pT . Величина pT називається **показником титрування індикатора**. Умовою правильного визначення точки еквівалентності за допомогою того чи іншого індикатора є рівність цих двох величин: $pA_{екв} = pT$.

Аналогічно до цього, коли індикатор реагує з речовиною *B* (а не з реактивом *A*), найбільш сприятливою умовою точного визначення буде:

$$pB_{екв} = pT.$$

Отримати рівності величин $pA_{екв}$ ($pB_{екв}$) і pT досить важко. Виконання цієї умови означало б потребу мати для титрування кожної речовини окремий індикатор. Зазвичай на практиці при визначенні різних речовин часто застосовують один і той самий індикатор, допускаючи деяку нерівність

величин $pA_{екв}$ ($pB_{екв}$) і pT . Це призводить до того, що індикатор фіксує кінець титрування раніше або пізніше, ніж буде досягнуто точки еквівалентності.

Момент титрування, коли спостерігається зовнішній ефект реакції між індикатором і робочим розчином реактиву (чи визначуваною речовиною), називають кінцевою точкою титрування.

Розбіжність між кінцевою точкою титрування і точкою еквівалентності є причиною виникнення помилки титрування; проте в більшості випадків, якщо розходження між $pA_{екв}$ ($pB_{екв}$) і pT не виходить за певні межі, помилка титрування незначна і нею можна нехтувати. Важливо вміти визначити допустиму розбіжність величин $pA_{екв}$ ($pB_{екв}$) і pT , яка дає змогу провести титрування з достатньою точністю. Для цього застосовують залежності, які характеризують зміни концентрації реагуючих речовин у процесі титрування, так звані *криві титрування*.

Графічна залежність зміни концентрації визначуваної речовини B від об'єму робочого розчину реактиву A називається *кривою титрування*. При титруванні концентрації B і A , як правило, змінюються дуже часто в мільйони і десятки мільйонів разів. Для зручності графічного позначення таких великих змін концентрації звичайно користуються логарифмічною залежністю, відкладаючи на осі ординат величину від'ємного логарифма концентрації $-\lg B$ або $-\lg A$; на осі абсцис відкладають об'єм робочого розчину в см^3 (мл). Зазвичай крива титрування будується з припущенням, що об'єм розчину під час титрування не змінюється. Практично цього можна досягти, застосовуючи, наприклад, концентрований розчин реактиву, або вводячи останній у сухому вигляді. Це зроблено для того, щоб мати можливість дослідити залежність $-\lg B$ від об'єму робочого розчину реактиву в чистому вигляді і виключити вплив розведення, при добавленні робочого розчину, на концентрацію B .

Загальний вигляд типової кривої титрування показано на рисунку 8.2 суцільною лінією. Абсциса точки E позначає кількість мілілітрів робочого розчину A , витраченого на титрування до досягнення точки еквівалентності; ордината цієї точки $pB_{екв}$ відповідає концентрації речовини B у точці еквівалентності.

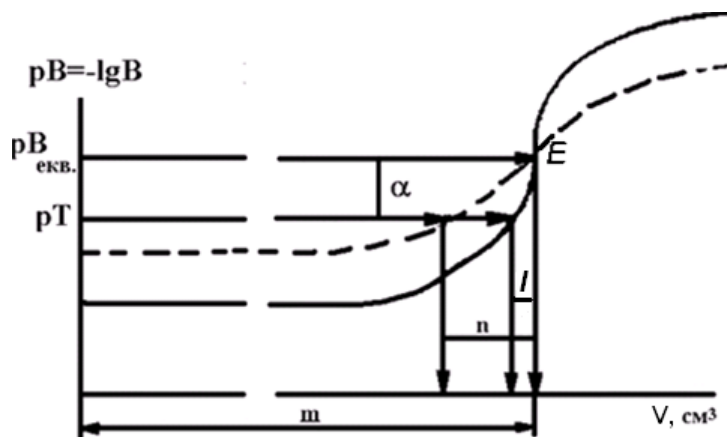


Рис. 8.2. Загальний вигляд кривих титрування

Важлива властивість кривої титрування, як видно з рисунку, полягає в тому, що концентрація B під час титрування змінюється нерівномірно; спочатку, зі збільшенням об'єму робочого розчину A , вона зменшується незначно – полого нижня частина кривої. В міру наближення до точки еквівалентності це зменшення стає більш різким і, нарешті, в точці еквівалентності досягає максимального значення. Після точки еквівалентності концентрація B знову змінюється повільніше – права верхня частина кривої.

З рисунку 8.2 видно, що інтервал різкої зміни концентрації B біля точки еквівалентності (стрибок титрування) досить значний. Ця обставина має велике значення для правильного визначення точки еквівалентності за допомогою індикаторів. Наприклад, індикатор дає забарвлену сполуку з речовиною B при такій концентрації останньої, яка відповідає величині pT (рисунок 8.2). Отже, на початку титрування розчин буде забарвлений; коли концентрація зменшиться до величини pT зміна кольору індикатора вкаже на досягнення кінцевої точки титрування. У цьому випадку кінцева точка титрування настане до того, як буде досягнута точка еквівалентності. Тому розчин буде трохи недотитрований, причому причиною цього є розходження між величинами pT і $pV_{екв}$: $pV_{екв} - pT = \alpha$ (треба пам'ятати, що на осі ординат відкладено від'ємний логарифм концентрації B , тому підйом кривої відповідає зменшенню концентрації B). Отже виникає помилка титрування.

Помилки титрування – відношення кількості (концентрації) невідтитрованої частини речовини B у кінцевій точці титрування до її загальної кількості (концентрації) на початку титрування.

У тому випадку, коли розчин у кінцевій точці титрування перетитрований, помилку титрування визначимо відношенням зайвої кількості введеного робочого розчину до початкової кількості речовини. У нашому прикладі невідтитровану частину можна характеризувати відрізком l на абсцисі, а загальну кількість речовини B – відрізком m . З рисунку видно, що в цьому випадку помилка незначна, це зумовлено дуже різкою зміною концентрації B поблизу точки еквівалентності. Тому навіть досить значне розходження між pT і $pV_{екв}$ мало впливає на точність титрування.

Розглянемо тепер вплив зміни початкової концентрації B на форму кривої титрування і на точність останнього. Припустимо, що початкова концентрація розчину B у десять разів менша, ніж у попередньому випадку. Тоді нижня полого частина кривої буде трохи вище, ніж раніше. Вигляд цієї кривої титрування показано на рисунку 8.2 пунктиром. У цьому випадку таке саме відхилення pT від $pV_{екв}$ призводить до значно більшої помилки титрування, яка визначається відношенням відрізків n і m .

З розглянутого вище можна зробити висновки:

- ✓ помилка титрування збільшується із збільшенням розходження між величинами $pV_{екв}$ і pT ;
- ✓ точність титрування розведених розчинів завжди менша, ніж концентрованих, тому в об'ємному аналізі користуються зазвичай розчинами з $C_n = 0,1$.

Точність титрування збільшується також із зменшенням швидкості зворотної реакції між A і B . Тому при титруванні, наприклад, методом осадження треба вибирати такі робочі розчини, які при взаємодії з речовиною, що визначають, утворювали б найменш розчинні сполуки. Так, титрування йонів Аргентуму йодид-іонами дає точніші результати, ніж титрування хлорид-іонами. Це пояснюється меншою розчинністю осаду AgI порівняно з осадом $AgCl$. У цих випадках інтервал різкої зміни концентрації речовини B поблизу точки еквівалентності буде досить значним. Тому, навіть помітна розбіжність між величинами $pV_{екв}$ і pT , не призведе до великої помилки титрування.

Контрольні питання

1. Який посуд і для яких операцій використовують у об'ємному методі аналізу?
2. Опишіть способи приготування робочих розчинів у об'ємному методі аналізу.
3. Методика проведення прямого титрування.
4. Методика проведення зворотного титрування.
5. Що називається точкою еквівалентності?
6. Які існують способи визначення точки еквівалентності?
7. Які речовини називають індикаторами? За якими принципами класифікують індикатори? Що називають показником титрування індикатору?
8. Яка умова є обов'язковою для правильного встановлення точки еквівалентності?
9. Яку залежність називають «кривою титрування»? Для чого будують криві титрування?
10. Чому виникають помилки титрування? Які фактори впливають на точність титрування?

9. МЕТОД НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ АБО КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРУВАННЯ

9.1. Сутність методу кислотно-основного титрування

Метод нейтралізації заснований на реакції взаємодії кислоти і основи, тобто фактично на взаємодії йонів H^+ та OH^- або за протолітичною теорією – H_3O^+ та OH^- :



Цей метод використовують для кількісного визначення кислот, лугів, а також солей, розчини яких унаслідок гідролізу мають кислотну або лужну реакцію.

У харчовій промисловості методом кислотно-основного титрування визначають титруєму кислотність і лужність сировини, напівфабрикатів та готової продукції.

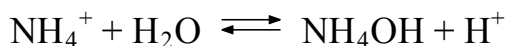
Якщо завданням аналізу є кількісне визначення лугів або солей, розчини яких мають лужну реакцію середовища, то в якості робочих розчинів в цьому випадку використовують сильні кислоти (HCl , H_2SO_4) і такий вид кислотно-основного титрування називають *ацидиметрією*.

Кислотно-основне титрування, при якому кількісно визначають кислоти або солі, розчини яких мають кислотне середовище, титрованими розчинами лугів (KOH , NaOH) називають *алкаліметрією*.

Відповідно до сили кислот і основ можливі такі типи кислотно-основної взаємодії:

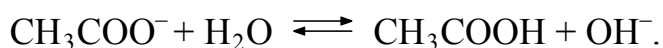
✓ між сильною кислотою і сильною основою. У цьому випадку утворюється сіль сильної кислоти і сильної основи, яка у водному розчині не піддається гідролізу, і тому в точці еквівалентності реакція середовища буде нейтральною;

✓ між сильною кислотою і слабкою основою. У цьому випадку в точці еквівалентності утворюється сіль сильної кислоти і слабкої основи. Наприклад: $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$. Солі слабких основ і сильних кислот у водному розчині гідролізують за катіоном:



Видно, що в результаті гідролізу солі, яка утворилась при досягненні точки еквівалентності, збільшується концентрація йонів Гідрогену. Таким чином, у цьому випадку у точці еквівалентності $\text{pH} < 7$ і розраховується за формулою для визначення pH у розчині солі, що утворена сильною кислотою та слабкою основою, а саме $\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{pK}_b - \frac{1}{2} \lg C_s$;

✓ між слабкою кислотою і сильною основою. У цьому випадку у точці еквівалентності утворюється сіль сильної основи і слабкої кислоти. Наприклад: $\text{NaOH} + \text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$. Такі солі у водному розчині гідролізують за аніоном:



У цьому разі у точці еквівалентності збільшується концентрація йонів ОН⁻. Реакція середовища буде лужною (рН>7) і розраховується за формулою для визначення рН у розчині солі, що утворена сильною основою та слабкою кислотою, а саме $pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \lg C_s$;

✓ між слабкою кислотою і слабкою основою. У цьому випадку в точці еквівалентності утворюється сіль слабкої кислоти і слабкої основи. Наприклад: $CH_3COOH + NH_4OH = CH_3COONH_4 + H_2O$. Солі такого типу у водних розчинах гідролізують значною мірою і реакція середовища залежить від сили кислоти і основи. Якщо кислота і основа однакової сили (константи їх дисоціації рівні), то розчин матиме нейтральну реакцію, рН=7. Якщо сильнішою буде кислота, то реакція розчину буде слабкокислою, якщо основа – слабколужною.

Для титрування слабкої кислоти слабкою основою не можна підібрати індикатора, який би різко змінював своє забарвлення в точці еквівалентності або біля неї. *Тому слабку кислоту титрувати слабкою основою і, відповідно, навпаки – слабку основу слабкою кислотою – не можна.*

9.2. Робочі розчини та індикатори кислотно-основного титрування

Робочими розчинами у методі нейтралізації є розчини кислот і лугів. Найчастіше це хлоридна, сульфатна або нітратна кислоти, а також розчини натрій або калій гідроксиду.

Приготувати титровані робочі розчини кислот і лугів, шляхом розчинення точної наважки відповідної чистої речовини у певному об'ємі води, не можна, бо точна концентрація кислот зазвичай невідома. Наприклад, хлоридна кислота легко втрачає хлороводень у вигляді газу, сульфатна кислота вбирає вологу з повітря, луги вбирають з повітря вуглекислий газ, і таким чином концентрації цих речовин змінюються, тому *приготувати титровані розчини кислот чи лугів, виходячи з їх точної наважки, не можливо.*

Отже, у методі нейтралізації робочі розчини готують приблизної концентрації, а потім встановлюють точні концентрації цих розчинів за допомогою вихідних речовин. Для встановлення концентрації розчинів сильних кислот найчастіше використовують *буру*, а для встановлення концентрації лугів – *оксалатну (щавлеву) кислоту*.

Бура ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, $M=381,42$ г/моль). Під час взаємодії бури з кислотою відбувається реакція нейтралізації:



Відповідно до рівняння, еквівалентна маса бури становить:

$$m_e Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O = 381,42/2=190,71 \text{ г/моль} .$$

Щоб приготувати 250 см³ 0,1н. розчину бури необхідно на аналітичних терезах зважити 4,7678 г перекристалізованої і висушеної на повітрі бури, перенести у стакан, розчинити у гарячій воді, а потім розчин перенести у мірну колбу на 250 см³. Стакан необхідно добре промити водою і цю воду також злити у колбу. Розчин у мірній колбі розводять, охолоджують до кімнатної

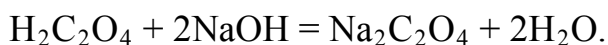
температури, доводять до rischi водою і перемішують. Приготований розчин бури використовують для встановлення концентрації робочого розчину кислот, які застосовують у методі нейтралізації. Якщо маса наважки (g), яку зважили на терезах, відрізняється від 4,7678 г, то нормальність (C_H) розчину бури, отриманого при розчиненні цієї наважки, можна перерахувати за формулою: $C_H = g / 4,7678 \text{ г} \cdot 1,0$.

Для перекристалізації бури: у 50 см³ води розчиняють при нагріванні до кипіння близько 23 г бури. Гарячий розчин фільтрують, збираючи у конічні колби фільтрат. При охолодженні насиченого гарячого розчину з нього викристалізується $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Для прискорення кристалізації розчин безперервно перемішують. При повільному охолодженні утворюються великі кристали, які містять домішки, непридатні для встановлення нормальності розчину.

Дрібний порошок $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ відфільтровують, віджимають між двома листами фільтрувального паперу і висушують на повітрі. Висушування вважають завершеним, коли при перемішуванні дрібні кристали солі не прилипають до скляної палички. Сіль зберігають у скляній пляшці з притертою пробкою.

Для встановлення концентрації робочого розчину лугу, використовують оксалатну кислоту.

Оксалатна кислота ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M=126,07$ г/моль) реагує з лугами за рівнянням реакції:



З рівняння видно, що $m_e \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 126,07/2 = 63,03$ г/моль.

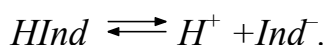
Для встановлення концентрації робочого розчину лугу досить приготувати 250 см³ 0,1н. розчину оксалатної кислоти. Для цього на аналітичних терезах зважують 1,5706 г перекристалізованої і висушеної на повітрі оксалатної кислоти, переносять у мірну колбу на 250 см³, розчиняють в очищеній від вуглекислого газу воді (для чого воду попередньо кип'ятять), розводять до rischi такою самою водою і добре перемішують.

Для встановлення робочої концентрації лугу відбирають 25 см³ оксалатної кислоти в конічну колбу і титрують лугом у присутності фенолфталеїну. Проводять 3-4 титрування та беруть середній результат для розрахунку концентрації лугу з виразу: $V_{(\text{бури})} \cdot C_{H(\text{бури})} = V_{(\text{лугу})} \cdot C_{H(\text{лугу})}$.

Для встановлення нормальності лугу можна також використати титрований розчин хлоридної кислоти. У цьому випадку концентрація розчину буде встановлена з меншою точністю, бо при роботі можуть об'єднатися помилки одного знака, допущені при встановленні концентрації кислоти і лугу.

У методі нейтралізації розчин кислоти титрують розчином лугу або навпаки. Для встановлення кінця титрування (досягнення точки еквівалентності) використовують індикатори.

Найчастіше в кислотно-основному титруванні застосовують оборотні індикатори зі слабкокислотними властивостями, у розчинах яких між молекулами $HInd$ та йонами Ind^- встановлюється рівновага:



Якщо до розчину, що містить індикатор, додати кислоту, то, згідно з принципом Ле Шательє, рівновага зміститься ліворуч, і забарвлення розчину буде зумовлене кольором недисоційованих молекул індикатора. У лужному середовищі йони H^+ зв'язуються йонами OH^- лугу, і рівновага зміщується праворуч, отже, колір розчину зумовлений забарвленням йонної форми індикатора (таблиця 9.1).

Таблиця 9.1– Характеристика кислотно-основних індикаторів

Назва індикатора	Кд	Інтервал переходу (ІП)	Забарвлення при різних значеннях рН середовища			рТ
			рН<ІП	рН=ІП	рН>ІП	
Метилловий оранжевий	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,0 – 4,4	рожево-червоне	помаранчеве	жовте	4,0
Метилловий червоний	10^{-5}	4,2 – 6,2	червоне	жовте	помаранчеве	5,0
Лакмус	10^{-7}	5,0 – 8,0	червоне	фіолетове	синє	7,0
Фенолфталеїн	10^{-9}	8,2 – 10,0	безбарвне	малинове	рожеве	9,0
Тимолфталеїн	10^{-10}	9,4 – 10,6	безбарвне	синє	блакитне	10,0

Кожен індикатор характеризується певним *інтервалом переходу*, тобто проміжком рН, у межах якого змінюється його забарвлення. Наприклад, інтервал переходу метилового помаранчевого знаходиться в межах рН=3,0–4,4. Це означає, що при всіх значеннях рН<3,0 його забарвлення буде рожево-червоним, а при рН > 4,4 – жовтим, а при рН між 3,0 і 4,4 – помаранчевим.

У межах інтервалу переходу індикатору є значення рН, при якому спостерігається найбільш помітна зміна кольору індикатора. Це значення називають *показником титрування індикатора* і позначають *рТ*.

Кислотно-основні індикатори, залежно від константи дисоціації поділяють на сильні, проміжні та слабкі. Сильні індикатори характеризуються зміною свого забарвлення в кислому середовищі при рН<7, проміжні – змінюють своє забарвлення при рН \cong 7, слабкі – при рН>7.

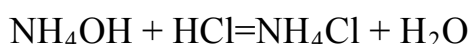
Умовою правильного визначення точки еквівалентності є те, щоб різниця значень рТ індикатора і рН розчину в точці еквівалентності була якнайменша. Показник титрування індикатора знаходять з довідника, а рН розчину в точці еквівалентності обчислюють за рівнянням реакції.

При титруванні сильної кислоти сильною основою в точці еквівалентності утворюється розчин солі сильної кислоти і сильної основи, який має нейтральну реакцію (рН=7). Найкращим індикатором у цьому випадку буде індикатор проміжної сили. Застосування сильних або слабких індикаторів також не призведе до великих помилок, тому що всі індикатори є слабкими кислотами або основами і для переведення їх в йонну чи молекулярну форму вистачить невеликого надлишку сильної кислоти або лугу.

Отже титрування сильних основ сильними кислотами можна здійснювати у присутності слабких, сильних і проміжних індикаторів. Однак індикатори з pT менше 4 і більше 10 при титруванні використовувати не можна, тому що при цьому буде велика помилка титрування.

При титруванні слабких основ сильними кислотами треба використати сильні індикатори, тому що у точці еквівалентності утворюється сіль слабкої основи і сильної кислоти і pH буде <7 . Щоб вибрати індикатор з потрібною величиною pT , обчислюють pH розчину наприкінці титрування.

Приклад 1. Вибрати індикатор для титрування 0,1н. розчину амоній гідроксиду 0,1н. розчином хлоридної кислоти.



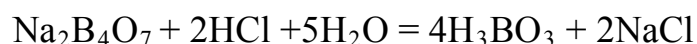
У точці еквівалентності утворюється сіль слабкої основи і сильної кислоти (NH_4Cl). Гідроліз цієї солі визначає pH у точці еквівалентності. Наприкінці титрування концентрація розчину амоній хлориду буде у 2 рази менше за початкову концентрацію амоній гідроксиду, внаслідок розведення розчину під час титрування, і в нашому випадку складе $0,1н./2 = 0,05н$.

За формулою для обчислення pH розчину солі слабкої основи і сильної кислоти $pH = 7 - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \lg C_s$ знаходимо значення pH у точці еквівалентності: $pH = 7 - \frac{1}{2} \cdot 4,7 - \frac{1}{2} \lg 0,05 = 5,35$.

Таким чином, за таблицею 9.1 визначаємо, що для титрування амоній гідроксиду хлоридною кислотою найбільше підходить метиловий червоний з $pT=5,0$.

Подібними розрахунками користуються і при інших визначеннях методом кислотно-основного титрування.

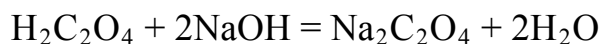
Приклад 2. Вибрати індикатор для титрування 0,1н. розчину бури 0,1н. розчином хлоридної кислоти.



pH у точці еквівалентності визначається константою дисоціації борної кислоти. Наприкінці титрування концентрація розчину борної кислоти буде дорівнювати початковій концентрації бури і складе 0,1н., так як з одного боку відбувається розведення розчину під час титрування у 2 рази, а з іншого число еквівалентів борної кислоти після реакції вдвічі більше від числа еквівалентів бури, що вступила в реакцію. За формулою для обчислення pH розчину слабкої кислоти $pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg C_a$ знаходимо значення pH у точці еквівалентності: $pH = \frac{1}{2} \cdot 9,2 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 5,1$.

Таким чином, за таблицею 9.1 визначаємо, що для титрування бури хлоридною кислотою найбільше підходить метиловий червоний з $pT=5,0$.

Приклад 3. Вибрати індикатор для титрування 0,1н. розчину натрій гідроксиду 0,1н. розчином оксалатної кислоти.



У точці еквівалентності утворюється сіль сильної основи і слабкої кислоти ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Наприкінці титрування концентрація розчину натрій оксалату буде у 2 рази менше за його початкову концентрацію внаслідок розведення розчину під час титрування, і складе $0,1\text{н.}/2 = 0,05\text{н.}$

За формулою для обчислення рН розчину солі сильної основи і слабкої кислоти $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \lg C_s$ знаходимо значення рН у точці еквівалентності: $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 4,2 + \frac{1}{2} \lg 0,05 = 8,45$.

За таблицею 9.1 визначаємо, що для титрування натрій гідроксиду оксалатною кислотою найбільше підходить фенолфталеїн ($\text{pT} = 9,0$).

9.3. Криві кислотно-основного титрування

Крива кислотно-основного титрування – це графічна залежність зміни рН розчину у процесі титрування. Для простоти розрахунків припускають, що в усіх випадках об'єм 0,1н. розчину при титруванні не змінюється і дорівнює 100 см^3 . Існують різні випадки кислотно-основного титрування, розглянемо найважливіші з них.

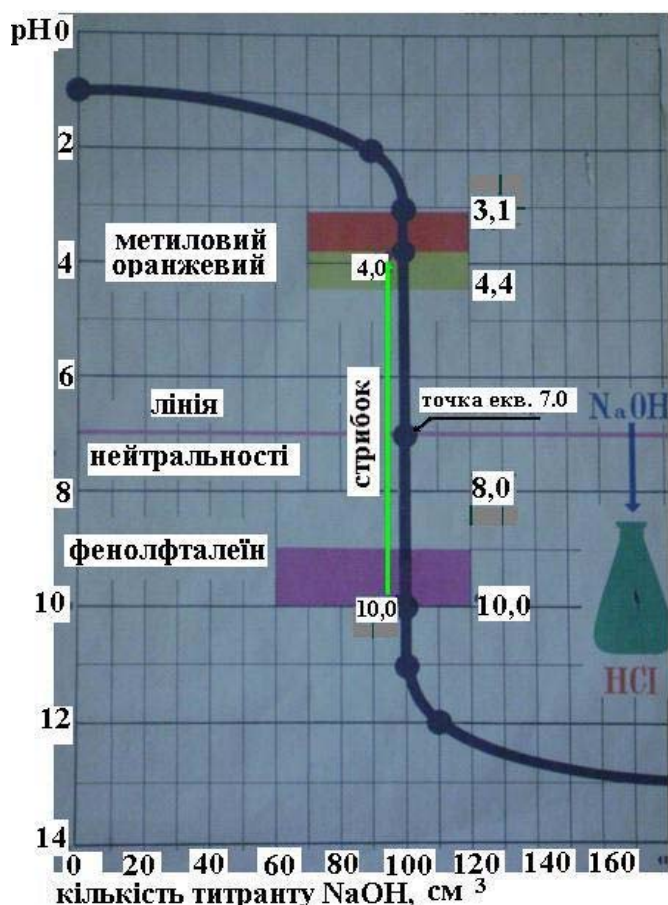
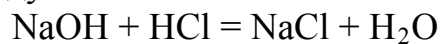


Рис.9.1. Крива титрування 0,1н розчину HCl 0,1н розчином NaOH

еквівалентності проходить практично перпендикулярно до вісі абсцис. Таку

Титрування сильної кислоти лугом (або навпаки)

Для прикладу проаналізуємо титрування розчину хлоридної кислоти робочим розчином натрій гідроксиду:



Крива титрування в цьому випадку має вигляд, зображений на рисунок 9.1. При взаємодії кислоти і лугу утворюється сіль, розчин якої має нейтральну реакцію ($\text{pH} = 7$), тому точці еквівалентності на кривій відповідає точка на вісі ординат з $\text{pH} = 7$. Для розрахунку рН у процесі титрування до досягнення точки еквівалентності треба враховувати концентрацію розчину сильної кислоти, яка ще невідтитрована, а після точки еквівалентності – концентрацію розчину сильної основи, яку добавлено у надлишку.

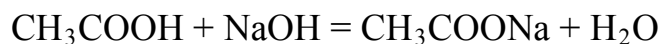
З рисунок 9.1 видно, що крива титрування біля точки

різку зміну рН розчину біля точки еквівалентності називають *стрибком титрування*. При подальшому добавленні лугу крива титрування знову стає пологою.

Для визначення досягнення точки еквівалентності (кінця титрування) потрібно взяти такий індикатор, який змінював би своє забарвлення в межах стрибка титрування. Оскільки при титруванні сильної кислоти лугом стрибок великий (рН змінюється від 3 до 11), можна використати будь-який індикатор, інтервал переходу якого лежить у цих межах. Якщо для титрування взяти індикатор з $pT=4$, то, як видно з кривої, розчин буде недотитровано на 0,1%; якщо взяти індикатор з $pT=10$ – розчин буде перетитровано на 0,1%. Отже, незважаючи на те, що різниця між рН розчину у точці еквівалентності і pT індикаторів у обох випадках досить велика (7–4 і 7–10), помилка титрування залишається цілком допустимою. Тому, як зазначалось у розділі 9.2, титрування у цьому разі можна здійснювати у присутності сильних, слабких та проміжних індикаторів.

Титрування слабкої кислоти лугом

Розглянемо титрування розчину ацетатної кислоти розчином натрій гідроксиду:



При взаємодії кислоти з лугом у точці еквівалентності утворюється сіль слабкої кислоти і сильної основи. До точки еквівалентності у розчині буде суміш слабкої кислоти і солі цієї кислоти, тобто буферна суміш (у даному випадку суміш CH_3COOH і CH_3COONa). Тому, до точки еквівалентності рН треба обчислювати за формулою для обчислення рН буферних сумішей. У точці еквівалентності обчислюють рН розчину солі слабкої кислоти і сильної основи. При добавленні лугу, після точки еквівалентності, у розчині буде надлишок лугу і рН обчислюють за формулою для сильної основи.

У таблиці 9.2 наводиться рН розчину у процесі титрування. На підставі цих розрахунків побудована крива титрування (рисунок 9.2.). Характер кривої титрування показує, що при титруванні слабкої кислоти лугом не спостерігається різкого стрибка зміни рН. Тому розбіжність між рН точки еквівалентності і pT індикатора повинна бути мінімальною, інакше отримаємо велику похибку титрування.

Для визначення кінця титрування у цьому випадку можна використати фенолфталеїн або тимолфталеїн, оскільки їх інтервали переходу відповідають стрибку титрування. Якщо виконувати це титрування за наявності метилового оранжевого, то зміна забарвлення настане вже тоді, коли буде відтитровано лише 20% ацетатної кислоти. Отже, цей індикатор вибирати не можна.

Таблиця 9.2 – Значення рН розчину для титрування 0,1н. ацетатної кислоти 0,1н. розчином лугу

Відтитровано кислоти, %	рН розчину	Формула для обчислення рН
0	2,87	$pH = 1/2 pK_k - 1/2 \lg C_k$
10	3,8	$pH = pK_k - \lg(C_k/C_c)$
20	4,15	Те саме
30	4,37	Те саме
40	4,57	Те саме
50	4,75	Те саме
60	4,93	Те саме
70	5,12	Те саме
80	5,35	Те саме
90	5,70	Те саме
99,0	6,75	Те саме
99,9	7,75	Те саме
100	8,87	$pH = 7 + 1/2 pK_k + 1/2 \lg C_c$
100,01	9	$pH = 14 - pOH = 14 + \lg C_{основи}$
100,1	10	Те саме
101	11	Те саме
110	12	Те саме

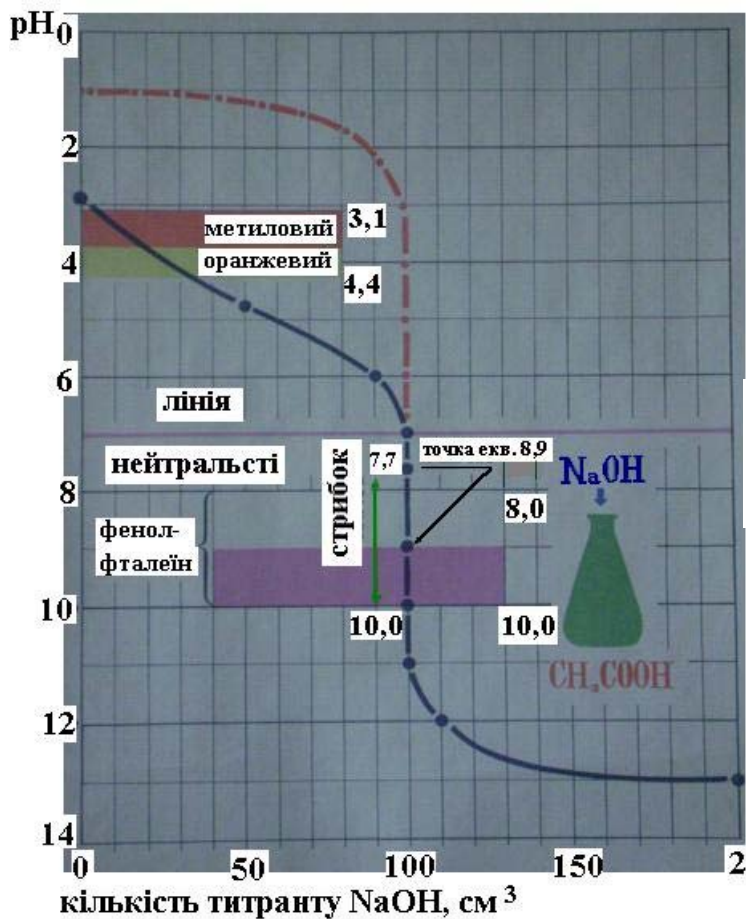


Рис. 9.2. Крива титрування 0,1н. розчину ацетатної кислоти 0,1н. розчином лугу

Для точного визначення кінцевої точки титрування необхідно, щоб на кривій титрування поблизу точки еквівалентності спостерігався перегин (стрибок). Ця вимога встановлює межі, як для мінімальної концентрації, що визначають, так і для мінімальної константи рівноваги, прийнятної для реакції титрування. На рисунку 9.3 представлені криві титрування сильної кислоти сильною основою і слабкої кислоти сильною основою. Видно, що при зменшенні концентрації, стрибок стає менш вираженим. Нижня межа концентрації залежить від конкретної реакції і методу визначення кінцевої точки титрування, проводити титрування при концентраціях нижчих ніж 10^{-4}M вже складно.

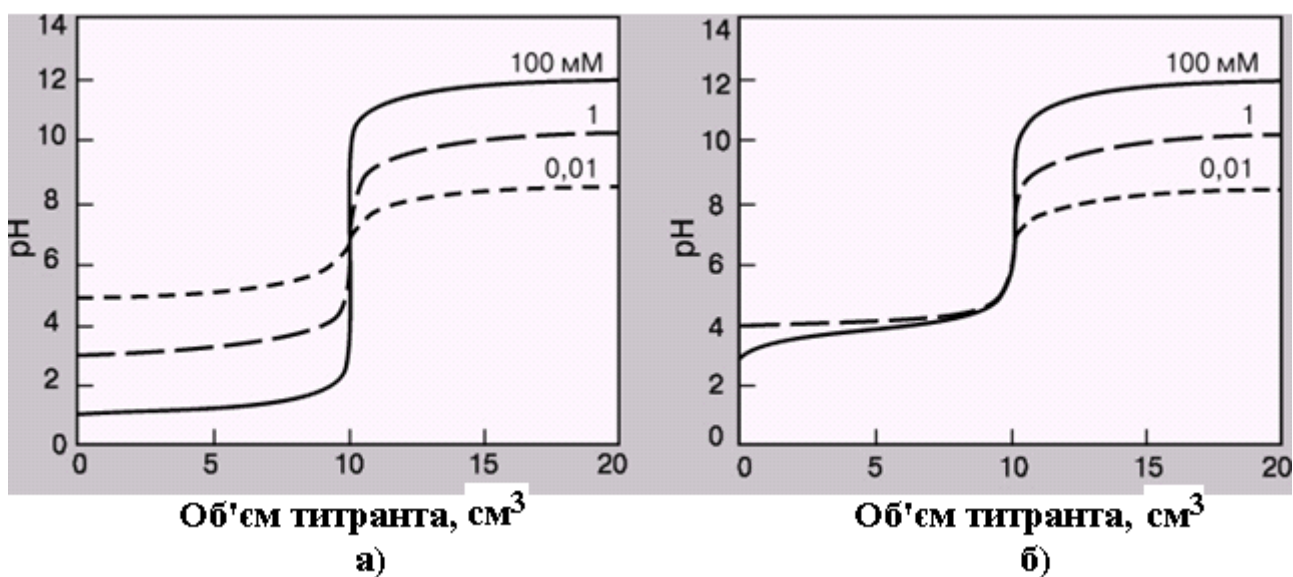


Рис. 9.3. Криві титрування для різних концентрацій визначуваної речовини
 а – крива титрування сильної кислоти сильною основою;
 б – крива титрування слабкої кислоти ($pK_a = 5$) сильною основою

Значно впливає на характер кривої титрування константа рівноваги кислоти. Чим більше pK (слабше кислота), тим менше стрибок титрування і тим далі у лужну область зсунута точка еквівалентності (рисунок 9.4 а). З цієї причини, як вже зазначалось, не можна титрувати слабку кислоту слабкою основою і навпаки.

Якщо в зразку містяться дві визначувані речовини, що взаємодіють з одним і тим же титрантом, їх можна визначити в одній операції титрування за умови, що реакція кожної з цих речовин з титрантом має досить високу константу рівноваги, і що ці константи істотно розрізняються. На рисунку 9.4 б приведені криві титрування для суміші аналізованих речовин з різними pK_a . Першим титрується речовина, реакція якої з титрантом має більшу константу рівноваги. Об'єм від початку титрування до першої кінцевої точки дозволяє визначити концентрацію цієї аналізованої речовини, а об'єм між кінцевими точками титрування – концентрацію другої аналізованої речовини.

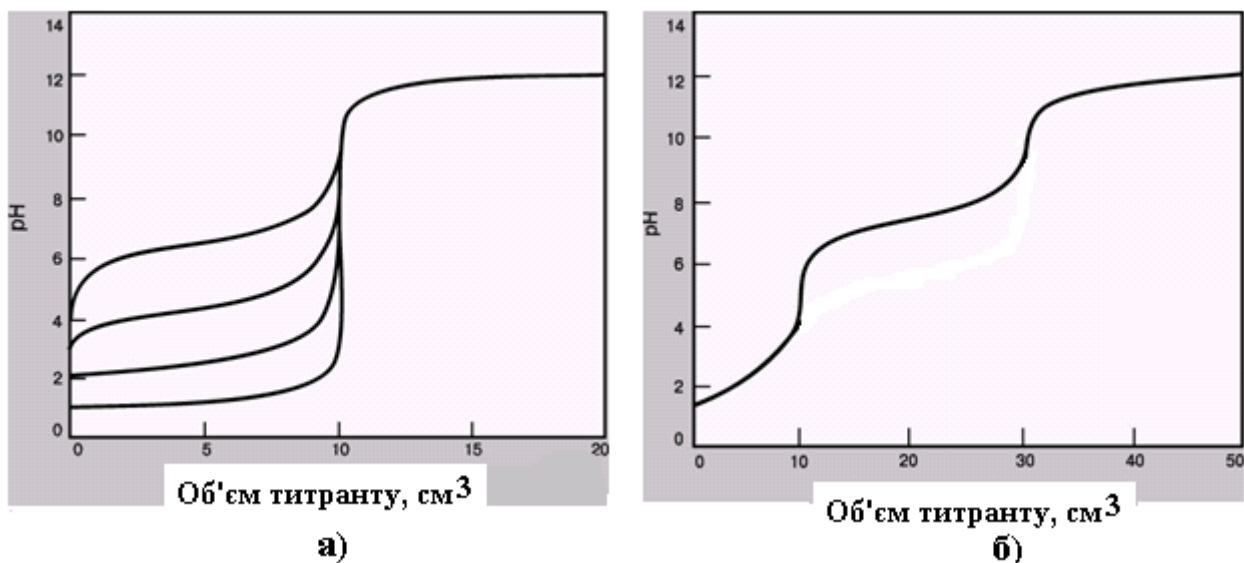
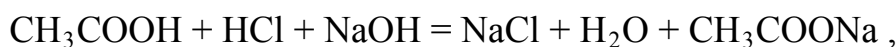


Рис. 9.4. Криві титрування:

- а) криві титрування при різних константах рівноваги (знизу вверху кислоти, які титруються): сильна кислота типу HCl; кислота з $pK_a = 3$; кислота з $pK_a = 5$; кислота з $pK_a = 7$;
 б) криві титрування для суміші двох речовин, які визначають, з $pK_a = 2$ та $pK_a = 6$ або 8

Наприклад, при титруванні суміші сильної і слабкої кислот сильною основою:



на кривій титрування спостерігається 2 точки еквівалентності – перша точка відповідає титруванню сильної кислоти – хлоридної. Об'єм, витрачений на титрування слабкої кислоти визначається за формулою:

$$V(\text{CH}_3\text{COOH}) = V - V(\text{HCl}),$$

де V – сумарний об'єм титранту, витрачений на титрування до першої та другої точки еквівалентності; $V(\text{HCl})$ – об'єм титранту, витрачений на титрування до першої точки еквівалентності.

При титруванні суміші кислот або основ, відповідні стрибки титрування з'являються лише у тому випадку, якщо константи йонізації кислот або основ відрізняються більше ніж у 10 000 раз (або на 4 одиниці рК). Якщо константи рівноваги занадто близькі, то локалізувати першу кінцеву точку титрування буде складне або взагалі неможливе. У такому разі аналізовані речовини не можна визначити окремо, а сумарний об'єм титранта дозволить розрахувати лише суму їх концентрацій. Наприклад, аскорбінова кислота (вітамін С, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) добре розчиняється у воді. Це двоосновна кислота з константами дисоціації $K_{a1} = 6,8 \cdot 10^{-5}$ та $K_{a2} = 2,7 \cdot 10^{-12}$. Відношення K_{a1}/K_{a2} більше, ніж 10^4 , тому теоретично можна відтитрувати кожний з двох йонів водню гідроксильних груп. Однак, K_{a2} дуже мала, а для мінімальної константи рівноваги, прийнятної для реакції титрування, як вже зазначалось, встановлюються певні вимоги, тому практично можна відтитрувати тільки

один йон водню, застосовуючи індикатор з інтервалом переходу забарвлення в лужній області ($pT > 8$).

Як відмічалось, для кислотно-основного титрування використовують індикатори, які переходить з однієї забарвленої форми в іншу при рН, близькому до рН точки еквівалентності. На рисуюнок 9.5 представлена крива титрування суміші двох слабких кислот і вказані інтервали зміни забарвлення декількох індикаторів. Для фіксації першої кінцевої точки титрування слід узяти бромкрезоловий зелений, другої – тимолфталеїн.

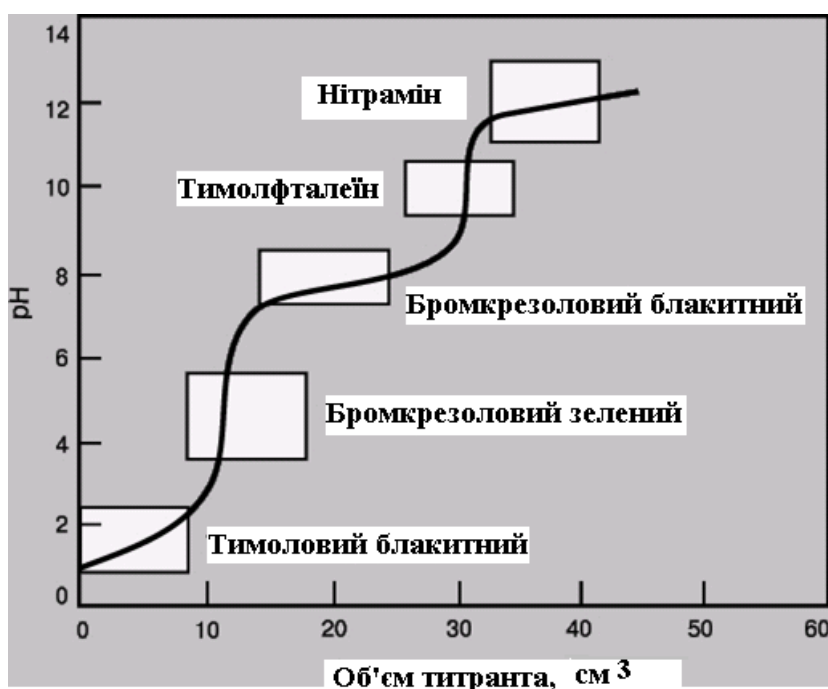


Рис. 9.5. Крива титрування суміші двох слабких кислот з $pK_a = 2$ і 7 (вказані інтервали зміни забарвлення індикаторів у відповідних діапазонах рН)

9.4. Приклади застосування методу нейтралізації

Визначення концентрації хлоридної кислоти за допомогою бури

Робочий розчин хлоридної кислоти необхідної концентрації можна приготувати з концентрованого розчину кислоти, а потім встановити точну його концентрацію за допомогою бури.

Для приготування 1 л 0,1н. розчину хлоридної кислоти необхідно взяти такий її об'єм, в якому міститься 3,65 г HCl. Якщо для приготування кислоти використовують 37,2% розчин HCl (концентрація, в якій випускається хлоридна кислота промисловістю), то такий розчин має густину $1,19 \text{ г/см}^3$. Знаходимо скільки грамів такої кислоти необхідно взяти, щоб вміст HCl складав 3,65 г:

$$\begin{aligned} 100 \text{ г} &- 37,2 \text{ г} \\ x \text{ г} &- 3,65 \text{ г}. \end{aligned}$$

$$\text{Звідки } x = (100 \text{ г} \cdot 3,65 \text{ г}) / 37,2 \text{ г} = 9,81 \text{ г}.$$

$$\text{Обчислюємо об'єм: } V = 9,81 \text{ г} / 1,19 \text{ г/см}^3 = 8,25 \text{ см}^3.$$

Таким чином, щоб приготувати 1 л 0,1н. розчину HCl, необхідно відміряти циліндром 8,25 см³ 37,2%-го розчину HCl, розвести його водою до 1 л і перемішати. Точну концентрацію приготованого розчину встановлюють за бурою. Приготування розчину бури див. розділ 9.2.

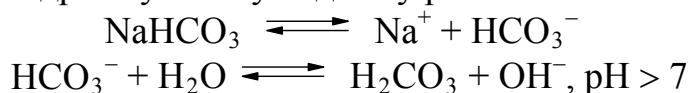
Якщо концентрація хлоридної кислоти, яка використовується для приготування 0,1н. розчину невідома, вимірюють ареометром її густину, а потім за густиною визначають за довідниками її концентрацію і проводять розрахунок необхідного об'єму кислоти для приготування 0,1 н. розчину за наведеним прикладом.

Для встановлення молярної концентрації еквіваленту хлоридної кислоти, беруть три конічні колби на 150-200 см³ і в кожен з них піпеткою вводять по 25 см³ приготованого розчину бури і по 1–2 краплі індикатора – метилового червоного (див. приклад 2, розділ 9.2). Розчин титрують приготованим робочим розчином хлоридної кислоти. З трьох результатів беруть середній, якщо ці результати різняться між собою не більше ніж на 0,1 см³. Інакше титрування повторюють.

Молярну концентрацію еквіваленту хлоридної кислоти знаходять за формулою: $V_{бури} C_{н.бури} = V_{HCl} C_{н.HCl}$.

Визначення вмісту натрій гідрогенкарбонату в питній соді

Питна сода (NaHCO₃) може містити різні домішки (NaCl, Na₂SO₄), тому при встановленні якості соди визначають вміст натрій гідрогенкарбонату. Натрій гідрогенкарбонат гідролізується у водному розчині:



При титруванні такого розчину робочим розчином хлоридної кислоти в точці еквівалентності утворюється карбонатна кислота, і середовище буде кислим, тому у цьому випадку використовують індикатор метиловий оранжевий: $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

Для аналізу беруть питну соду, що є у продажу, обчислюють, яка наважка необхідна для приготування 250 см³ розчину з C_н = 0,1. Еквівалентна маса натрій гідрогенкарбонату дорівнює його молярній масі, тобто 84,02 г/моль. Таким чином, для виготовлення 250 см³ розчину з C_н = 0,1 необхідно зважити питної соди: (84,02·0,1·250)/1000=2,1005 г.

Спочатку зважують на технічних терезах 2,1 г соди, а потім на аналітичних терезах з точністю до 0,0001 г. Наважку переносять у мірну колбу на 250 см³ і розчиняють у дистильованій воді, доводячи до риски рівень рідини у колбі. Відбирають піпеткою у конічну колбу ємністю 150–200 см³ 25 см³ виготовленого розчину NaHCO₃, додають 1–2 краплі розчину метилового оранжевого і титрують робочим розчином хлоридної кислоти. З трьох титрувань беруть середній результат і роблять обчислення:

- обчислюють молярну концентрацію еквіваленту приготованого розчину соди: $C_{н}(\text{NaHCO}_3) = V(\text{HCl}) \cdot C_{н}(\text{HCl}) / V(\text{NaHCO}_3)$;

- обчислюють титр розчину соди, тобто масу соди в грамах у розчині об'ємом 1 см³: $T(\text{NaHCO}_3) = C_{\text{H}}(\text{NaHCO}_3) \cdot m_e / 1000$, г/см³, де m_e – еквівалентна маса NaHCO_3 , яка дорівнює 84,02 г/моль;
- обчислюють масу соди в грамах у 250 см³ приготованого розчину:
 $m_{\text{соди}} = T(\text{NaHCO}_3) \cdot 250$
- обчислюють масову частку NaHCO_3 у питній соді, виходячи з маси наважки: $\omega(\text{NaHCO}_3) = m_{\text{соди}} / m \cdot 100\%$, де m – маса наважки соди, яку взяли для аналізу, г.

Визначення усувної твердості води

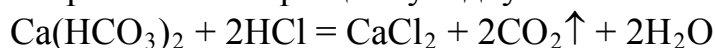
Твердість води зумовлена наявністю розчинних солей Ca^{2+} і Mg^{2+} . Розрізняють тимчасову (усувну) і постійну твердість.

Тимчасова (усувна) або карбонатна твердість залежить від наявності гідрогенкарбонатів кальцію і магнію. Цю твердість можна усунути кип'ятінням:



Постійна твердість води зумовлена наявністю хлоридів та сульфатів кальцію та магнію, тому ці солі під час кип'ятіння залишаються у розчині.

Щоб визначити тимчасову (карбонатну) твердість води, певний об'єм води титрують робочим розчином хлоридної (соляної) кислоти при наявності індикатора метилового оранжевого. При цьому відбуваються такі реакції:



В колбу (або хімічну склянку) відбирають піпеткою 100 см³ водопровідної води, додають 2–3 краплі індикатору метилового оранжевого і титрують воду робочим розчином хлоридної кислоти з $C_{\text{H}}=0,1$ до одержання стійкого помаранчево-рожевого забарвлення. Об'єм використаної кислоти визначають з точністю до 0,05 см³. Карбонатна твердість води:

$$T_{\text{карб.}} = C_{\text{H}(\text{HCl})} \cdot V_{(\text{HCl})} \cdot 10, \text{ моль/м}^3,$$

де $C_{\text{H}(\text{HCl})}$ – молярна концентрація еквіваленту розчину HCl ;

$V_{(\text{HCl})}$ – об'єм хлоридної кислоти см³, витрачений на титрування досліджуваної води об'ємом 100 см³;

10 – коефіцієнт для перерахунку на 1 м³ води.

- ☞ Одиниця вимірювання твердості води (ГОСТ 6055-86) моль/м³. Числове значення твердості води в молях на кубічний метр (моль/м³) дорівнює числовому значенню твердості в мг-екв/л (одиниця твердості води до 1986 р.). Один моль/м³ відповідає масовій концентрації еквівалентів йонів кальцію ($m_e \text{Ca}^{2+}$) 20,04 г/м³ та йонів магнію ($m_e \text{Mg}^{2+}$) 12,153 г/м³.

Визначення кислотності хліба

Кислотність хліба визначають у градусах кислотності. *Кількість см³ 1 н. розчину лугу, що витрачається на нейтралізацію кислот, які містяться в 100 г м'якуша, відповідає кількості градусів кислотності.*

Для аналізу зважують 25 г м'якушки з точністю 0,01 г і кладуть у суху пляшку на 500 см³ з широкою шийкою і добре підігнаною пробкою.

У мірну колбу на 250 см³ наливають води кімнатної температури до риски. 60 см³ цієї води переливають у пляшку з хлібом, який швидко розтирають з водою дерев'яним шпателем або скляною паличкою з гумовою кінцівкою, поки не утвориться однорідна маса без помітних шматочків нерозтертого хліба.

В отриману суміш з мірної колби виливають решту води. Пляшку закривають пробкою, суміш енергійно збовтують протягом 2 хв. і залишають стояти при кімнатній температурі 10 хв. Потім знов збовтують суміш протягом 2 хв. і залишають стояти ще 8 хв.

Рідину обережно зливають крізь густе сито або марлю в сухий стакан. Відбирають із стакана піпеткою по 50 см³ розчину у дві конічні колби і титрують 0,1 н. розчином лугу з 2–3 краплями фенолфталеїну до появи світло-рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 1 хв.

Обчислюють кислотність хліба у градусах кислотності: $X = V \cdot C_H \cdot 250 \cdot 4 / 50$, де X – градуси кислотності; V – об'єм розчину лугу, витрачений на титрування, см³; C_H – нормальна концентрація еквіваленту лугу; 4 – коефіцієнт для перерахунку на 100 г наважки; 250 – об'єм води, який взяли для обробки наважки, см³; 50 – кількість см³ рідини, яку взяли для титрування.

☞ Найбільш висока кислотність допускається для житнього простого хліба – 12°. Пшеничний хліб, особливо з сортів муки вищого ґатунку, має невисоку кислотність – 2,5-4°.

Визначення кислотності молока

Кількість см³ 0,1 н. розчину лугу, що витрачається на нейтралізацію кислот, які містяться в 100 см³ молока, відповідає кількості градусів кислотності молока.

Для аналізу у конічну колбу на 100–150 см³ відмірюють 10 см³ молока, додають 20 см³ дистильованої води, 3 краплі 1% спиртового розчину фенолфталеїну, добре перемішують і титрують 0,1 н. розчином лугу до появи рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 1 хв.

Обчислюють кислотність молока: $X = V \cdot C_H \cdot 100 / 0,1 \cdot V_1$,

де X – градуси кислотності; V – об'єм розчину лугу, витрачений на титрування, см³; C_H – нормальна концентрація еквіваленту лугу; 0,1 – коефіцієнт для перерахунку на кількість см³ 0,1н розчину лугу; V_1 – об'єм молока, який взяли для аналізу, см³; 100 – об'єм молока, см³, на який треба розрахувати градуси кислотності.

☞ Молоко задовільної якості повинно мати кислотність у межах 16–19°. При меншій кислотності молоко вважається лужним або розведеним водою. Кислотність понад 19° вказує на те, що молоко скисає або кисле.

Контрольні питання

- 1. На чому заснований метод кислотно-основного титрування?*
- 2. Які види методу кислотно-основного титрування існують?*
- 3. Які робочі розчини використовують у методі нейтралізації? За якими речовинами встановлюють концентрацію цих розчинів?*
- 4. З якою метою застосовують індикатори у методі кислотно-основного титрування?*
- 5. У присутності яких індикаторів можна здійснювати титрування сильних основ сильними кислотами і навпаки?*
- 6. У присутності яких індикаторів титрують слабкі основи (кислоти) сильними кислотами (основами)?*
- 7. Як правильно вибрати індикатор для кислотно-основного титрування?*
- 8. Поясніть, що таке стрибок титрування.*
- 9. Які кислоти неможливо відтитрувати слабкою основою і чому?*
- 10. Де застосовують метод кислотно-основного титрування?*

10. РЕДОКСИМЕТРІЯ – ОКИСНО-ВІДНОВНИЙ МЕТОД ОБ'ЄМНОГО КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ

10.1. Застосування реакцій окиснення-відновлення у кількісному аналізі. Індикатори редоксиметрії

Методи об'ємного аналізу, які ґрунтуються на застосуванні реакцій окиснення-відновлення, називають *редоксиметрією*. Ці методи мають значення для контролю сировини та матеріалів на вміст йонів або речовин, здатних до окиснення або відновлення, наприклад, нітритів у харчових продуктах, перекису водню у пергідролі, активного хлору у питній воді або хлорному вапні тощо.

В редоксидиметрії для титрування застосовують речовини окисники або відновники, тому для встановлення точки еквівалентності застосовують спеціальні індикатори.

Основні типи індикаторів оксидиметрії

☞ Індикація точки еквівалентності може відбуватися за зміною забарвлення робочого розчин реактиву, який використовують для титрування. Це, так званий, *безіндикаторний метод*. Робочі розчини деяких окиснювачів мають власне забарвлення. Наприклад, розчини KMnO_4 , I_2 , тому при титруванні розчином цих сполук точку еквівалентності легко встановити за зміною їх забарвлення, так зайва краплина робочого розчину йоду забарвлює розчин, який аналізують, у блідо-жовтий колір. Треба мати на увазі, що розчин забарвлюється вже після досягнення точки еквівалентності, тобто досліджуваний розчин стає дещо перетитрований. Але помилка титрування при цьому невелика, і нею при звичайних визначеннях можна знехтувати.

☞ Індикатором може бути сполука, що дає специфічну кольорову реакцію з робочим розчином, яким титрують. Ці індикатори називаються *специфічними індикаторами*. Одним із таких індикаторів є крохмаль. Крохмаль, наприклад, утворює з вільним йодом адсорбційну сполуку інтенсивносинього кольору. Крохмаль – специфічний індикатор на йод, з іншими окисниками не утворює забарвлених сполук. Він є *оборотним* індикатором – синє забарвлення зникає у присутності речовин, що відновлюють йод, і знову виникає при додаванні розчину вільного йоду.

☞ Індикатором може бути забарвлена органічна речовина, яка руйнується під впливом надлишку введеного окисника. Такі індикатори називаються *необоротними*. Недоліком цих індикаторів є те, що при повільному додаванні окисника може створюватись його місцевий надлишок, який поступово руйнує індикатор, і забарвлення розчину починає слабшати або навіть зовсім зникає ще до досягнення точки еквівалентності. Тому, зазвичай, в певні моменти титрування доводиться знову добавляти невеликі порції індикатора і спостерігати за зміною кольору розчину. Робота з необоротними індикаторами потребує від працівника великої уваги і практичного досвіду.

☞ Індикатором може бути забарвлена органічна речовина, що змінює свій колір залежно від величини окисно-відновного потенціалу системи. Такі індикатори називаються *оборотними окисно-відновними індикаторами*. Існує багато органічних речовин різних класів, які в окисненій і відновленій формах мають різний колір, причому перехід окисненої форми індикатора у відновлену форму є оборотним. При додаванні до окисненої форми індикатора сильного відновника індикатор переходить у відновлену форму, змінюючи своє забарвлення. Навпаки, під впливом розчину окисника відновлена форма індикатора знову перетворюється в окиснену форму і, відповідно, змінюється забарвлення. При титруванні окисником концентрація окисненої форми індикатора поступово збільшуватиметься, а концентрація відновленої форми зменшуватиметься. У певний момент титрування весь індикатор перейде в окиснену форму і колір розчину зміниться. Можна підібрати такий індикатор, щоб величина його нормального окисно-відновного потенціалу дорівнювала величині потенціалу системи в точці еквівалентності, або щоб різниця між цими двома величинами була невеликою. У цьому випадку індикатор з відновленої в окиснену форму повністю перейде поблизу точки еквівалентності. Отже, зміна кольору індикатора дасть можливість встановити кінцеву точку титрування. Недоліком значної кількості оборотних індикаторів є залежність їх окисно-відновного потенціалу від кислотності розчину. При роботі з такими індикаторами треба додержувати певних умов титрування, що іноді значно ускладнює визначення.

10.2.Перманганометрія

Метод об'ємного аналізу, який ґрунтується на визначенні невідомої речовини шляхом титрування калій перманганатом, називається **перманганометрією**.

У харчовій промисловості метод перманганометрії застосовують для визначення редуруючих цукрів у борошняних та кондитерських виробках, нітритів у ковбасних виробках, окиснюваності води.

Перманганометрію застосовують для визначення таких відновників, як Ферум(II) і Станум (II), речовин органічного походження, наприклад, спиртів, окисикислот, альдегідів, ненасичених кислот і т. д.

Титрування за допомогою калій перманганату проводять переважно у кислому середовищі. Аналіз у слабкокислому або лужному розчині застосовують тільки для визначення Мангану (II) і у деяких інших спеціальних випадках, тому що осад манган диоксиду, який при цьому утворюється, утруднює спостереження точки еквівалентності і робить визначення не досить зручним.

У кислому середовищі реакція протікає за рівнянням:



Калій перманганат – сильний окисник. Тому при титруванні у ряді випадків виникають певні труднощі. Так, при титруванні розчинів

хлоридної кислоти треба вживати заходів, щоб уникнути побічної реакції – окиснення хлоридної кислоти перманганатом з виділенням вільного хлору.

Калій перманганат не має властивостей вихідної речовини, тому що препарат завжди має більшу або меншу кількість домішок манган діоксиду, яких важко позбутися. Крім того, концентрація розчину калій перманганату змінюється з часом внаслідок відновлення під впливом світла, невеликих кількостей органічних речовин, які потрапляють у розчин у вигляді пилу, тощо. З цих причин розчини калій перманганату точно відомої концентрації не можна готувати безпосередньо з наважки, взятої на аналітичних терезах. Тому точну концентрацію розчину встановлюють за іншими вихідними речовинами.

Для кількісних визначень зазвичай користуються 0,1н. розчином калій перманганату. При титруванні цим розчином зазвичай не застосовують ніяких спеціальних індикаторів. Точку еквівалентності встановлюють за рожевим забарвленням, яке виникає від невеликого надлишку добавленого розчину KMnO_4 , отже, індикатором є сам робочий розчин.

Робочі і стандартні розчини перманганометрії

Приготування розчину калій перманганату. Для приготування 1л 0,1 н. розчину KMnO_4 , зважують на технічних терезах близько 3,2 г препарату, що становить 1/50 частину молекулярної ваги. Наважку переносять у мірну колбу і заливають приблизно наполовину дистильованою водою, після чого старанно перемішують до повного розчинення кристалів KMnO_4 .

Встановлювати C_H розчину калій перманганату за вихідною речовиною доцільно через 10–12 днів після приготування. У перші дні концентрація розчину помітно змінюється внаслідок відновлення перманганату домішками органічних речовин (пилом), які попадають у дистильовану воду з повітря. Більш стійкі розчини можна приготувати, якщо для розчинення наважки застосувати свіжоперегнану дистильовану воду. Розчин перманганату треба захищати від світла, тому що під дією світла відбувається самовільне відновлення KMnO_4 . Тому приготований розчин треба зберігати у склянці з темного скла, закритій скляною пробкою.

Перед установленням молярної концентрації еквіваленту розчину KMnO_4 осад манган діоксиду, який може утворитись при розкладанні перманганату під впливом світла або органічних домішок, треба відділити фільтруванням крізь скляний фільтр або декантацією в приміщенні, де відсутній пил.

Вихідні речовини методу перманганометрії. В якості вихідних речовин перманганометрії використовують оксалатну кислоту або натрій оксалат. Оксалатна кислота окиснюється розчином калій перманганату за рівнянням: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} = 2\text{CO}_2 + 2\bar{e}$.

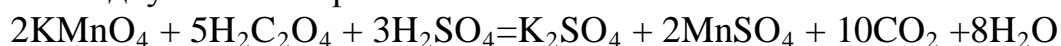
Оксалатна кислота кристалізується з двома молекулами води, її склад відображає формула $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Кристалізаційна вода з часом поступово вивітрюється, тому препаратом оксалатної кислоти, який зберігався тривалий час, не можна безпосередньо користуватись для встановлення концентрації перманганату. Оксалатну кислоту спочатку перекристалізують. Для цього беруть таку наважку оксалатної кислоти, яка потрібна для приготування

насиченого розчину, розчиняють її в киплячій дистильованій воді і відфільтровують гарячий розчин від нерозчинних домішок. Гарячий фільтрат швидко охолоджують холодною водою. Дрібні кристали $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ відділяють фільтруванням, віджимають між аркушами фільтрувального паперу і висушують на повітрі.

Для встановлення молярної концентрації еквіваленту розчину KMnO_4 користуються 0,1н. розчином оксалатної кислоти: 1,5600 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ відважують на аналітичних терезах, переносять наважку у мірну колбу на 250 см^3 , розчиняють її в дистильованій воді і доводять водою до риски, після чого розчин у колбі старанно перемішують.

Перевага при використанні в якості вихідної речовини натрій оксалату у тому, що він кристалізується безводним. Тому натрій оксалат у сухому стані не зазнає ніяких змін і може зберігатись будь-який час.

Встановлення молярної концентрації еквіваленту (C_N) розчину перманганату. Реакція між перманганатом калію і оксалатною (щавлевою) кислотою відбувається за рівнянням:



Відбирають піпеткою 20 або 25 см^3 0,1н. розчину оксалатної кислоти і переносять у конічну колбу місткістю 200 см^3 . Додавляють до нього 15-20 см^3 розчину сульфатної кислоти (1:4) і нагрівають на електричній плитці або газовому пальнику до температури 80-90°C. При цьому треба стежити, щоб стінки колби вище рівня рідини надто не перегрівались, це може призвести до утворення на стінках сухої кірочки оксалатної кислоти і до її розкладання під впливом високої температури.

Замість нагрівання на плитці чи пальнику можна до розчину оксалатної кислоти долити певну кількість киплячої води з таким розрахунком, щоб температура суміші в колбі після цього дорівнювала приблизно 70-80°C.

До гарячого розчину оксалатної кислоти додавляють з бюретки кілька краплин розчину калій перманганату і чекають, поки зникне рожеве забарвлення. Після цього додавляють наступні порції перманганату, щоразу чекаючи знебарвлення розчину. Після додавання 2-3 см^3 розчину калій перманганату титрування відбувається швидше і робочий розчин можна добавляти більшими порціями. Наприкінці титрування розчин забарвлюється у рожевий колір, який не зникає тривалий час. Це є ознакою кінця титрування. Визначення треба повторити з новими кількостями розчину оксалатної кислоти ще два-три рази, причому розходження між окремими паралельними пробами не повинно перевищувати 0,02-0,03 см^3 . Відлічувати об'єм робочого розчину, витраченого на титрування, зручно за верхнім меніском рідини у бюретці. Обчислюють C_N розчину перманганату:

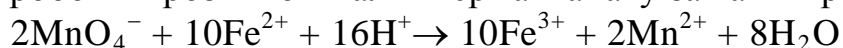
$$C_{N_{\text{KMnO}_4}} = \frac{C_{N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{KMnO}_4}},$$

де C_n – молярна концентрація еквіваленту розчинів калій перманганату і оксалатної кислоти, моль/л; V – об'єми розчинів калій перманганату, витраченого на титрування, та оксалатної кислоти, взятого для аналізу, см^3 .

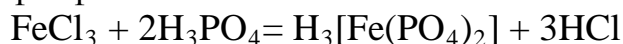
Застосування перманганометрії в аналізі сировини та матеріалів

Визначення Феруму (II) методом перманганометрії

Метод ґрунтується на взаємодії солей Феруму (II) у кислому середовищі з робочим розчином калій перманганату за таким рівнянням:



Під час титрування розчину солі Феруму (II) калій перманганатом у точці еквівалентності забарвлення змінюється від жовтого (внаслідок збільшення вмісту іонів Fe^{3+}) до рожевого. Цей перехід оком сприймається нечітко. Тому перед титруванням до розчину додають захисну суміш, яка з іонами Fe^{3+} утворює безбарвний фосфатний комплекс:



Захисну суміш готують так: у мірній колбі об'ємом 1000 см^3 розчиняють сіль $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ масою 70 г у 500 см^3 води, додають 125 см^3 концентрованої сульфатної кислоти і 125 см^3 85% ортофосфатної кислоти (H_3PO_4), після чого розчин доводять водою до мітки.

Порядок визначення. Наважку солі Мора (подвійна сіль складу $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), зважену на аналітичних терезах і розраховану для виготовлення 100 см^3 розчину з $C_n=0,1$, розчиняють у мірній колбі на 100 см^3 у невеликому об'ємі води, підкисленої (для запобігання гідролізу) сульфатною кислотою, збовтують до повного розчинення і доводять розчин дистильованою водою до риски. Відбирають виготовлений розчин солі Мора об'ємом 25 см^3 у конічну колбу на 250 см^3 , додають до розчину захисну суміш об'ємом 15 см^3 , додають 40 см^3 дистильованої води і титрують робочим розчином калій перманганату, поки не з'явиться рожеве забарвлення, яке не зникає протягом 2–3 хв. Визначення повторюють, відбираючи з мірної колби нові порції розчину. Розходження між результатами паралельних визначень не повинні перевищувати $0,2\text{--}0,3 \text{ см}^3$ 0,1н. розчину KMnO_4 . Знаходять середнє значення об'єму калій перманганату, витраченого на титрування, і обчислюють масову частку Феруму (II) у солі:

$$W, \% = \frac{C_{n\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot m_e \cdot 100}{1000 \cdot q},$$

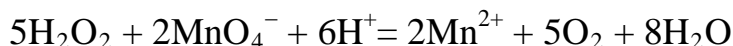
де C_n і V – молярна концентрація еквіваленту, моль/л, і об'єм, см^3 , калій перманганату, витраченого на титрування, $m_{e(\text{Fe})}$ – еквівалентна маса Феруму(II), г/моль, що дорівнює його молярній масі атомів, q – наважка солі, взятої для визначення (1/4 загальної наважки), г.

Визначення гідроген пероксиду методом перманганатометрії

Гідроген пероксид надходить у продаж у вигляді 30% (пергідроль) або 3% водного розчину, з часом концентрація водних розчинів зменшується внаслідок розкладу гідроген пероксиду:



Взаємодія між гідроген пероксидом і калій перманганатом протікає за рівнянням:



З рівняння видно, що еквівалентна маса гідроген пероксиду H_2O_2 дорівнює половині його молярної маси, тому що кожна молекула гідроген пероксиду віддає при окисненні $2\bar{e}$.

Порядок визначення. На аналітичних терезах зважують у бюксі з пришліфованою кришкою близько 0,5 г пергідролі з точністю до 0,0001 г, переливають його (кількісно!) за допомогою лійки у мірну колбу на 100 см^3 . Розчин у колбі доводять водою до риски і перемішують. Відбирають піпеткою 25 см^3 виготовленого розчину H_2O_2 у конічну колбу на 250 см^3 , додають 15 см^3 сульфатної кислоти H_2SO_4 (1:4) і титрують розчином калій перманганату з $C_{\text{H}}=0,1$ до рожевого забарвлення. Визначення повторюють 2–3 рази. Результати паралельних визначень не повинні відрізнятися більше, ніж на $0,05\text{--}0,1\text{ см}^3$. Обчислюють масову частку H_2O_2 в пергідролі:

$$W_{\text{H}_2\text{O}_2}, \% = \frac{C_{\text{H}}_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot m_{\text{eH}_2\text{O}_2}}{10 \cdot q},$$

де C_{H} – молярна концентрація еквіваленту, моль/л, і V – об'єм, см^3 , розчину KMnO_4 ; $m_{\text{e}(\text{H}_2\text{O}_2)}$ – маса еквівалентна H_2O_2 , г/моль; q – наважка пергідролі, яку взяли для визначення (1/4 загальної наважки), г.

При обчисленні треба пам'ятати, що для кожного окремого визначення було взято не всю наважку, а певну її частину.

Визначення нітритів

Нітрити в кислих розчинах поведуть себе як сильні окисники. Однак калій перманганат або калій дихромат мають більш виражені окисні властивості ніж нітрити, тому здатні окиснювати їх у нітрати, причому валентність Нітрогену збільшується від 3 до 5. Реакція окиснення нітритів калій перманганатом лежить в основі методу кількісного визначення цих солей. Взаємодія відбувається за таким рівнянням:



З рівняння видно, що маса еквівалентна натрію нітриту у цій реакції дорівнює половині молекулярної ваги, тому що кожний йон нітриту віддає при окисненні два електрони.

Порядок визначення. У конічну колбу на 200-250 см³ вливають 50 см³ 0,1н. розчину калій перманганату, доливають 15-20 см³ розведеного розчину сульфатної кислоти (1:4), нагрівають суміш до 35-40°C і додають 25 см³ розчину, який аналізують. Після чого суміш витримують при зазначеній температурі 15–20 хв., час від часу збовтуючи її в колбі. Потім розчин нагрівають до 70–80°C і додають 25 або 30 см³ 0,1н. розчину оксалатної кислоти або натрій оксалату; червонувато-фіолетовий колір перманганату повинен при цьому зникнути. Якщо розчин залишається забарвленим, додають ще піпеткою оксалатної кислоти або натрій оксалату (який об'єм було додано треба зафіксувати, він знадобиться для розрахунку об'єму розчину H₂C₂O₄ або Na₂C₂O₄, витраченого для аналізу). Безбарвний розчин титрують 0,1н. розчином калій перманганату до появи рожевого забарвлення. Визначають вміст нітриту:

$$m_{\text{NaNO}_2} = \frac{(C_{\text{H}_{\text{KMnO}_4}} \cdot V_{\text{KMnO}_4} - C_{\text{H}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}) \cdot m_e_{\text{NaNO}_2}}{1000}, \text{ г}$$

де $C_{\text{H}_{\text{KMnO}_4}}$ і V_{KMnO_4} – молярна концентрація еквіваленту, моль/л і об'єм, см³, розчину КМпО₄, витраченого для аналізу; $C_{\text{H}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}$ і $V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ – молярна концентрація еквіваленту, моль/л і об'єм, см³ розчину H₂C₂O₄(або Na₂C₂O₄), витраченого для аналізу; $m_e(\text{NaNO}_2)$ – маса еквівалентна NaNO₂, г/моль.

Визначення за цим способом є прикладом застосування методу залишків.

10.3. Йодометрія і сфери її застосування

Йодометрія – метод об'ємного аналізу, в основі якого лежить вимірювання кількості йоду, що витрачається на окиснення відновників або виділяється при взаємодії окисників з розчином калій йодиду.

Йодометричний метод широко застосовується при визначенні найрізноманітніших об'єктів. Існують добре розроблені і точні методи йодометричного визначення Купруму(II), Стануму(II), Арсену(III), вітаміну С та багатьох інших елементів і їх сполук.

У харчовій промисловості метод йодометрії застосовують для визначення важких металів (Pb, Sn, Cu) у консервах і допоміжних матеріалах, сульфитної кислоти після сульфитації, редуруючих цукрів у хлібобулочних виробках, аскорбінової кислоти у соках, фруктових водах.

Важливою особливістю йодометрії є висока точність установлення точки еквівалентності, що зв'язано з наявністю чутливого специфічного індикатора. Індикатором у методі йодометрії є розчин крохмалю, який утворює з найменшими кількостями йоду забарвлену в інтенсивносиній колір адсорбційну сполуку. Реакція відзначається високою чутливістю, так 0,00001н.

розчини йоду утворюють з крохмалем помітно синє забарвлення. Точку еквівалентності можна також установити за жовтим забарвленням вільного йоду. В цьому випадку для збільшення чутливості визначень іноді застосовують екстрагування йоду хлороформом, чотирихлористим вуглецем або іншими органічними розчинниками. Екстрагуванням можна перевести найменші кількості йоду з великого об'єму водного розчину у невеликий об'єм органічного розчинника і значно збільшити інтенсивність жовтого забарвлення.

Щоб зменшити помилки через леткість йоду, усі роботи треба, по можливості, виконувати у закритих склянках або колбах. Через леткість йоду і малу розчинність його у воді для титрування використовують розчини йоду у концентрованому розчині калій йодиду.

При визначенні окисників у розчині створюють великий надлишок калій йодиду, щоб перевести твердий йод, який виділяється при реакції, у розчин і зменшити його леткість.

Не слід також залишати на довгий час на повітрі підкислені розчини калій йодиду, які передбачено використовувати для йодометричних визначень, щоб уникнути окиснення розчинів калій йодиду киснем повітря. Швидкість окиснення зростає також під впливом прямих сонячних променів.

Індикатори методу йодометрії. Робочі та стандартні розчини

Крохмаль. Крохмаль утворює з розчином йоду адсорбційну сполуку інтенсивного синього кольору. Молекулярний йод не дає з крохмалем забарвленої сполуки, для цього треба, щоб у розчині були йони йоду. Тому всі йодометричні визначення проводять у розчинах, що містять надлишок калій йодиду. Чутливість йодокрохмальної реакції зменшується зі збільшенням температури, отже, точність установлення точки еквівалентності при титруванні холодних розчинів значно більша, ніж при титруванні гарячих розчинів. Чутливість залежить також від способу приготування індикатора. Правильно приготовлені розчини крохмалю повинні забарвлюватися у чисто синій колір від добавляння однієї краплини 0,01н. розчину йоду. Неправильно приготовлені розчини індикатора або розчини, що зберігалися довгий час, часто утворюють з йодом сполуки фіолетового кольору. Такі розчини крохмалю мало придатні для визначення, тому що чутливість реакції в цьому випадку значно зменшується.

Приготування розчину крохмалю. Як індикатор беруть 0,2% розчин крохмалю. Готують розчин так: півлітра дистильованої води нагрівають до кипіння, потім збовтують у пробірці 1г розчинного крохмалю з 10 см³ холодної води і виливають утворену суспензію в киплячу воду. Кип'ятіння продовжують ще 1–2 хв., після чого розчин крохмалю охолоджують і закривають колбу ватним тампоном. Правильно приготований розчин крохмалю повинен бути прозорим і не містити окремих грудочок твердого крохмалю.

Колоїдний розчин крохмалю з часом коагулює і при цьому мутніє, з нього виділяються тверді грудочки. Такий «старий» розчин крохмалю непридатний для йодометричних визначень. Розчин крохмалю треба захищати від проникнення мікроорганізмів, які псують індикатор. Щоб запобігти цьому,

можна стерилізувати його, додавши невелику кількість (5–10 мг) гідраргірумдйодиду, такі стерилізовані розчини зберігаються довгий час. Для кожного титрування витрачають 2–3 см³ розчину індикатора.

Йод. Кристалічний йод містить вологу, домішки хлору, броду і деяких інших речовин, тому препарат йоду, який буває в продажу, не відповідає вимогам до вихідних речовин і непридатний для приготування розчину точно відомої концентрації безпосередньо з наважки. Неочищений препарат йоду можна використати для приготування робочого розчину, C_H якого потім треба встановити титруванням. Для титрування робочого розчину йоду застосовують розчин натрій тіосульфату, точну концентрацію якого спочатку встановлюють за іншою вихідною речовиною. Йод погано розчиняється у воді, але його розчинність значно зростає у присутності калій йодиду через утворення полійодиду: $I_2 + I^- = I_3^-$

Для розчинення йоду доцільно брати трьох-, чотирьохкратний надлишок калій йодиду проти кількості еквівалентів йоду. Такий надлишок потрібний для того, щоб збільшити розчинність йоду. Концентрація розчинів йоду, що зберігаються на денному світлі, поступово збільшується, бо калій йодид окиснюється киснем повітря з виділенням вільного йоду, тому титровані розчини йоду тримають у склянках з темного скла.

При йодометричних визначеннях можна користуватись 0,05 н. робочими розчинами йоду.

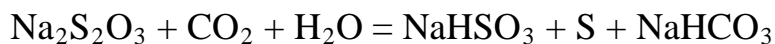
Приготування розчину йоду і встановлення його нормальності. Для приготування 250 см³ 0,05н розчину йоду необхідно зважити 1,5860 г йоду. Для приготування розчину йоду можна брати неочищений йод. Потрібну кількість йоду відважують на технічних терезах і розчиняють у концентрованому розчині калій йодиду (4,5–5 г калій йодиду розчиняють у 10–15 см³ дистильованої води і отримують концентрований розчин КІ, цього розчину достатньо для приготування 250 см³ розчину йоду), отриманий розчин розводять водою у вимірювальній колбі на 250 см³ до риски. Приготований таким чином розчин йоду має приблизну концентрацію.

Встановлення C_H розчину йоду за допомогою титрування розчином тіосульфату. З колби відбирають піпеткою 25 см³ розчину йоду, переносять його в конічну колбу на 250 см³ і титрують 0,05н. розчином натрій тіосульфату. Коли жовте забарвлення йоду в колбі помітно зменшиться, доливають 2–3 см³ розчину крохмалю і продовжують титрування доти, поки синє забарвлення розчину зникне. C_H розчину йоду обчислюють за рівнянням:

$$C_{H_{I_2}} = \frac{C_{H_{Na_2S_2O_3}} \cdot V_{Na_2S_2O_3}}{V_{I_2}},$$

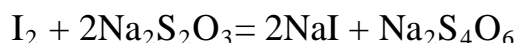
де $C_{H_{Na_2S_2O_3}}$ і $C_{H_{I_2}}$ – молярна концентрація еквіваленту розчинів тіосульфату і йоду, моль/л, а $V_{Na_2S_2O_3}$ і V_{I_2} – об'єм розчину тіосульфату, витрачений на титруванні, і об'єм йоду, який взяли для аналізу, см³.

Натрій тіосульфат $Na_2S_2O_3$. Концентрація розчинів натрій тіосульфату не є сталою, вона з часом змінюється під впливом вуглекислого газу повітря:



Щоб запобігти цій реакції, тіосульфат слід розчиняти у воді, з якої видалено (кип'ятінням) вуглекислий газ, і захищати розчини тіосульфату від проникнення CO_2 за допомогою хлоркальцієвих трубок, наповнених натронним вапном.

Розчин тіосульфату натрію зазвичай готують приблизної концентрації; точну C_n розчину встановлюють за іншими вихідними речовинами. Найчастіше для цього використовують розчин калій дихромату. Сіль калій дихромату не містить кристалізаційної води і не змінює свого складу при зберіганні. Водні розчини калій дихромату стійкі, їх концентрація тривалий час залишається незмінною. Установлення нормальності робочого розчину тіосульфату за дихроматом проводиться на основі реакцій:



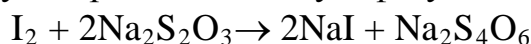
З цих рівнянь видно, що кількість виділеного йоду еквівалентна кількості взятого калій дихромату. У свою чергу, між кількостями йоду і витраченого на титрування тіосульфату також існують еквівалентні співвідношення. Отже, за нормальністю і об'ємом взятого розчину дихромату та об'ємом розчину тіосульфату, витраченого на титрування йоду, можна розрахувати точну концентрацію натрій тіосульфату.

Приготування розчину натрійтіосульфату. Для практичної роботи досить мати 500см^3 0,05 н. розчину тіосульфату. Отже, треба відважити на технічних терезах 6,2 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Наважку тіосульфату розчиняють у дистильованій воді, позбавленій вуглекислого газу. Розчин тіосульфату перед визначенням його нормальності залишають на кілька днів.

Визначення C_n розчину тіосульфату за дихроматом. Для встановлення C_n розчину тіосульфату застосовують йод або $K_2Cr_2O_7$. Пряме титрування розчину тіосульфату розчином дихромату не застосовується, тому що реакція проходить не стехіометрично. Як уже зазначалось, в основі визначення концентрації розчину тіосульфату лежить реакція:



Вільний йод титрують розчином тіосульфату:



З цих рівнянь видно, що у відновленні дихромат-іону беруть участь 6 електронів, отже, маса еквівалентна калій дихромату в цій реакції дорівнює $1/6$ молекулярної маси. Для встановлення C_n розчину тіосульфату користуються 0,05н. розчином $K_2Cr_2O_7$. Його готують, розчиняючи 0,6129 г ч.д.а. препарату у мірній колбі на 250 см^3 . У приготований розчин вводять стільки калій йодиду, щоб його вистачило для повного відновлення калій дихромату і для розчинення йоду, що виділився у процесі реакції. Обчислюють

потрібну наважку калій йодиду таким чином: для титрування найчастіше беруть 25 см³ 0,05 н розчину K₂Cr₂O₇, тому еквівалентна кількість калій йодиду в грамах становитиме:

$$m = 0,025 \text{ л} \cdot 0,05 \text{ моль/л} \cdot 167 \text{ г/моль} \cong 0,2 \text{ г},$$

де 167 г/моль – m_eKI.

Оскільки KI беруть у 3–4 кратному надлишку, то необхідна маса KI становитиме 0,6–0,8 г.

Порядок визначення. У конічну колбу на 200 см³ переносять піпеткою 25 см³ 0,05 н. розчину калій дихромату. Потім у склянці розчиняють 2 г калій йодиду в 60 см³ води (для проведення трьох паралельних титрувань). До 20 см³ цього розчину додають 15–20 см³ розчину сульфатної кислоти (1:4). Якщо після підкислення спостерігатиметься виділення йоду, його відновлюють, додаючи 1–2 краплини 0,01 н. розчину натрій тіосульфату. Безбарвний підкислений розчин калій йодиду вливають при енергійному перемішуванні у колбу з відміряним розчином K₂Cr₂O₇ і закривають її годинниковим склом. Через 1–2 хв. розводять розчин у колбі 40–50 см³ води і титрують з бюретки розчином натрій тіосульфату, додаючи останній порціями по 1–2 см³ і старанно перемішуючи. Коли колір розчину стане жовтуватозеленим, додають 2–3 см³ розчину крохмалю, виникає інтенсивне синє забарвлення.

Титрування продовжують, доливаючи робочий розчин повільніше, окремими краплинами. У точці еквівалентності спостерігається чіткий перехід забарвлення від синього до світло-зеленого. Титрування повторюють ще 2–3 рази з новими кількостями розчину калій дихромату. Розбіжність між паралельними визначеннями не повинна перевищувати 0,02–0,03 см³. Обчислюють C_n розчину Na₂S₂O₃:

$$C_{n\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{C_{n\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}, \text{ моль/л}$$

де C_nNa₂S₂O₃ і C_nK₂Cr₂O₇ – молярна концентрація еквіваленту розчинів калій дихромату і натрій тіосульфату, V_{K₂Cr₂O₇} і V_{Na₂S₂O₃} – об'єм розчину калій дихромату, який взяли для аналізу, і об'єм розчину натрій тіосульфату, витрачений на титрування, см³.

Йодометричний аналіз сировини та матеріалів

Йодометричне визначення міді

Йодометричне визначення міді дуже точне. Цей метод застосовують для визначення міді в кольорових сплавах, у рудах, сталях і ін. Переважна більшість сторонніх іонів, які бувають присутні в перелічених об'єктах, не заважає визначенню міді, винятком є йони, які здатні окиснюватись йодом або окиснювати йодиди. Застосування цього методу у деяких випадках може обмежуватись чутливістю реакції, яка лежить в основі визначення.

Порядок визначення. Визначення йонів Cu^{2+} у досліджуваному розчині засновано на реакції: $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI}\downarrow + \text{I}_2$.

Грам-еквівалент міді дорівнює тут грам-атому (63,54 г Cu).

25 см³ досліджуваного розчину, який містить йони Купруму переносять піпеткою у конічну колбу місткістю 200 см³ і доливають туди з мірного циліндра 15 см³ 20% розчину калій йодиду і 2 см³ 2н. розчину сульфатної кислоти, старанно перемішують. Колбу накривають годинниковим склом і залишають на 5 хв. у темному місці. Потім знімають скло і титрують виділений йод 0,05 н. розчином натрій тіосульфату. Робочий розчин доливають доти, поки буре забарвлення йоду зникне і суміш у колбі набуде світло-жовтого кольору. Після цього додають 5 см³ розчину крохмалю, внаслідок чого вміст колби набуває синього кольору. Титрування продовжують доти, поки синє забарвлення зникне і розчин набуде забарвлення слонов'ячої кістки. Визначення повторюють ще 2–3 рази з новими порціями досліджуваного розчину.

Вміст міді в розчині обчислюють за формулою:

$$m_{\text{Cu}} = \frac{C_{\text{нNa}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot m_{\text{eCu}}}{V_{\text{дос.}}}, \text{ г/л}$$

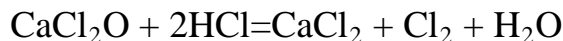
де $C_{\text{нNa}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ і $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – відповідно молярна концентрація еквіваленту, моль/л, і об'єм розчину натрій тіосульфату, витраченого на титрування, см³; m_{eCu} – маса еквівалентна Купруму(II), моль/л; $V_{\text{дос.}}$ – об'єм досліджуваного розчину, який взяли для визначення, см³.

Йодометричне визначення активного хлору в хлорному вапні

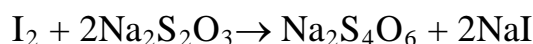
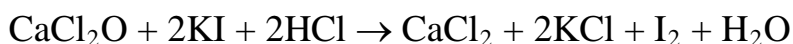
Хлорне вапно – це змішана сіль хлоридної і гіпохлоритної кислот (CaCl_2O) або кальцій гіпохлорит ($\text{Ca}(\text{OCl})_2$).

Технічний препарат містить, крім того, значну частину кальцій оксиду, кальцій хлориду та деяких інших речовин.

Хлорне вапно застосовується для дезінфекції, наприклад, знезаражування питної води, біління тканин, дегазації отруйних речовин тощо. Якість препарату оцінюється вмістом «активного хлору», тобто хлору, що виділяється при взаємодії хлорного вапна із соляною кислотою:



В основі йодометричного методу визначення активного хлору в хлорному вапні лежать реакції:



Порядок визначення. На аналітичних терезах зважують близько 0,15 г хлорного вапна в бюксі (оскільки хлорне вапно гігроскопічне) з точністю до 0,0001 г.

Наважку переносять у конічну колбу на 250 см³, доливають 25 см³ води, вміст колби збовтують і вносять 1 г калій йодиду і 15 см³ сульфатної кислоти H₂SO₄ з C_H=4,0. Суміш перемішують і титрують йод, що виділився, розчином натрій тіосульфату з C_H=0,05, поки колір суспензії стане світло-жовтим. Після цього добавляють 2 см³ 0,2 % розчину крохмалю і титрують далі. У точці еквівалентності синє забарвлення зникає, і суспензія набуває білого кольору.

Результати аналізу обчислюють за формулою:

$$W_{\text{Cl},\%} = \frac{C_{\text{HNa}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot m_{\text{eCl}} \cdot 100}{1000q}$$

де $C_{\text{HNa}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ і $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – молярна концентрація еквіваленту, моль/л, і об'єм, см³, витраченого на титрування розчину натрій тіосульфату; m_{eCl} – еквівалентна маса хлору, яка, як це видно з рівняння, чисельно дорівнює атомній масі хлору, г/моль; q – маса наважки в грамах, яку взяли для аналізу.

Контрольні питання.

1. На чому ґрунтуються методи оксидиметрії та як їх класифікують?
2. Які типи індикаторів застосовують в оксидиметрії?
3. Який робочий розчин та індикатор застосовують у перманганатометрії?
4. Які речовини і навіщо застосовують як вихідні у перманганаометрії?
5. Для яких аналізів застосовують метод перманганатометрії?
6. Сутність йодометрії. Які індикатори застосовують в йодометрії та в чому їх особливість?
7. Який розчин використовують як робочий у йодометрії?
8. Які речовини є вихідними у йодометрії?
9. Для яких аналізів застосовують йодометричний метод?
10. Як обчислюють масову частку речовини (у %) у препараті за результатами титрування?

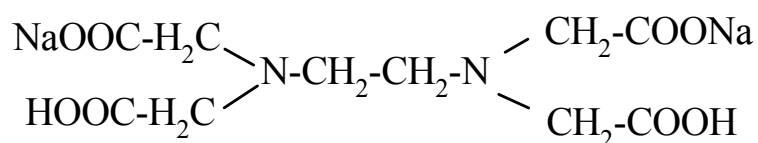
11. КОМПЛЕКСОМЕТРІЯ

11.1. Теоретичні основи комплексометрії

Методи комплексометрії, які засновані на реакціях комплексоутворення катіонів металів з особливими органічними реактивами *комплексонами*, широко застосовуються в лабораторній практиці.

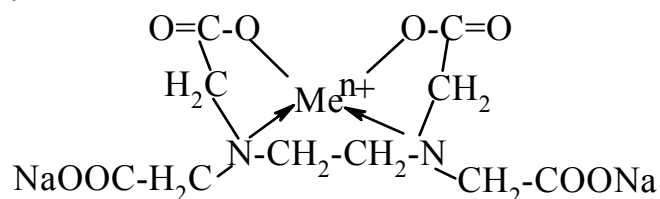
Комплексоны – складні органічні полідентатні ліганди (похідні іміндиацетатної кислоти $\text{HOOC-H}_2\text{C-NH-CH}_2\text{-COOH}$), здатні утворювати з катіонами різних металів міцні й добре розчинні у воді внутрішньокомплексні сполуки, які називають хелатами.

Серед них найбільше значення має динатрієва сіль етилендіамінтетраацетатної кислоти або трилон Б:



Схематичне позначення цієї сполуки – $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$.

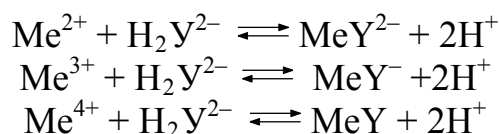
Трилон Б утворює стійкі комплекси (хелати) з великою кількістю катіонів. Графічну формулу комплексонатів двовалентних металів схематично можна показати так:



Характерно, що трилон Б утворює стійкі комплекси з катіонами металів у мольному співвідношенні 1:1, причому незалежно від валентності металу.

Повнота зв'язування різних катіонів трилоном Б залежить від кислотності середовища, в якому відбувається реакція. Так, катіони лужноземельних металів повністю зв'язуються у лужному середовищі, а тривалентні катіони – за низьких значень рН. Для створення відповідного рН середовища додають різні буферні розчини залежно від йона, який визначають (таблиця 11.1). Оскільки реакція між трилоном Б і катіонами дво- і тривалентних металів відбувається за співвідношенням 1:1 при різній кислотності розчину, це дає змогу одні метали визначати у присутності інших.

Процес взаємодії двох-, трьох- і чотирьохвалентних катіонів металів з трилоном Б ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) схематично подають такими йонними рівняннями:



Таблиця 11.1 – Необхідні умови для визначення йонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}

Йон, який визначають	Умови для проведення визначення	Індикаторна суміш	Зміна забарвлення
Ca^{2+}	Розчин $\text{NaOH}_{(\text{конц.})}$	Кальконкарбонова кислота (1 ч. + 99 ч. NaCl)	Фіолетове / синє
Mg^{2+}	Амоніачний буферний розчин, $\text{pH} = 10,0$, $t = 40\text{ }^\circ\text{C}$	Хромоген чорний (еріохром чорний) (1ч. +99ч. NaCl)	Винно-червоне / синє
Pb^{2+}	Гексаметилентетрамін (лужне середовище) $\text{pH} \cong 7,8-8,2$	Ксиленоловий оранжевий (1 ч. + 99ч. KNO_3)	Фіолетово-рожеве / жовте
Zn^{2+}	Гексаметилентетрамін (лужне середовище) $\text{pH} \cong 7,8-8,2$	Ксиленоловий оранжевий (1ч. +99ч. KNO_3)	Фіолетово-рожеве / жовте

В аналітичній практиці важливою є реакція взаємодії трилону Б з катіонами ряду металів, для яких комплексоутворення з іншими речовинами не характерне. Так, трилон Б утворює стійкі сполуки з катіонами лужноземельних металів. Взаємодія трилону Б з лужноземельними металами є основою їх кількісного визначення, один з прикладів якого розглянуто нижче.

Отже, **комплексометричне титрування** – це метод кількісного визначення катіонів металів з використанням робочого титрованого розчину динатрієвої солі етилендіамінтетраацетатної кислоти – натрій едетату або трилону Б.

Для приготування робочого розчину цього комплексоутворювача використовують дигідрат динатрієвої солі етилендіамінтетраацетатної кислоти $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M=372,25$ г/моль). Його молярну концентрацію еквівалента і титр встановлюють за допомогою розчинів MgSO_4 або CaCl_2 точно відомої концентрації.

У харчовій промисловості методом комплексометричного титрування визначають твердість води, окремий вміст кальцію і магнію у воді. Крім того, проводять визначення мікроелементів (Кальцію, Магнію, Феруму(III)) у харчових продуктах.

11.2. Індикатори комплексометрії

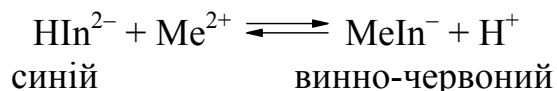
Точку еквівалентності при застосуванні комплексоутворення встановлюють двома способами:

- ☞ за допомогою індикатору, що утворює з одним із реагуючих йонів забарвлену або малорозчинну сполуку. Забарвлення (або осад) повинні виникати лише після того, як усі йони, які визначають, будуть зв'язані йонами робочого розчину в комплексну сполуку;

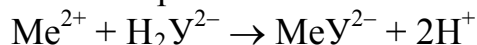
☞ за зміною рН визначають еквівалентне співвідношення реагуючих речовин. Для цього використовують звичайні кислотно-основні індикатори.

Швейцарський вчений Г. Шварценбах запропонував новий тип індикаторів – *металіндикатори*, які реагують на зміну концентрації йонів металу в розчині, подібно до того, як кислотно-основні індикатори вказують на зміну концентрації йонів Гідрогену.

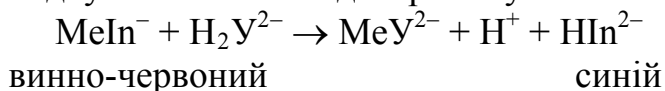
Специфіка застосування металіндикаторів полягає в тому, що вони дають забарвлені сполуки з катіонами визначуваних металів і не реагують з йонами робочого розчину, тоді як у більшості інших методів об'ємного аналізу індикатор дає кольорову реакцію з речовиною робочого розчину, введеного в невеликому надлишку. Металіндикатори мають також власне забарвлення, тому в точці еквівалентності зникає забарвлення комплексної сполуки індикатора з катіоном металу і виникає забарвлення чистого індикатора. Найбільш поширеним металіндикатором є еріохром чорний Т (інша назва індикатору – хромоген чорний). Трилонометричні визначення з цим індикатором проводяться при рН=7,0–11,0. У цих умовах більша кількість індикатору перебуває у вигляді аніонів HIn^{2-} синього кольору. Індикатор схематично позначається NaH_2In . Якщо до розчину солі металу додати невелику кількість індикатору, то він весь перейде у забарвлену комплексну сполуку з металом:



Титрування трилоном Б ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) полягає у зв'язуванні йонів металу в комплекс за таким схематичним рівнянням:

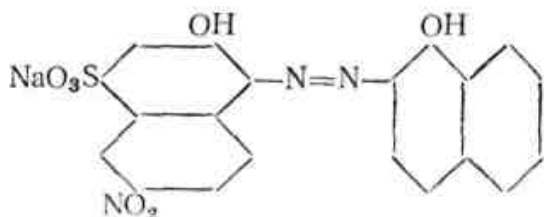


Після цього відбувається взаємодія трилону Б з йонами MeIn^- :



Таким чином, в еквівалентній точці винно-червоний колір розчину (MeIn^-) змінюється на синій (HIn^{2-}).

Хімічна формула еріохрому чорного Т:



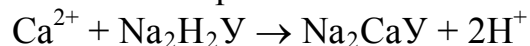
11.3. Аналіз магнію і лужноземельних металів у розчині

Методом комплексонометрії визначають вміст катіонів багатьох металів: Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} та ін.

Визначення загальної твердості води

Визначення твердості води має велике практичне значення в техніці та побуті. Оцінюючи питну воду, доводиться визначати тимчасову і постійну твердість. Комплексонометричне визначення загальної (тимчасової і постійної) твердості води полягає в титруванні відміреного об'єму води розчином трилону Б з $C_{\text{H}} = 0,1$ за наявності металіндикатору еріохром чорного Т.

Реакція відбувається за таким рівнянням:



Реакція відбувається у слабколужному середовищі, для створення якого перед титруванням додають буферний розчин (суміш NH_4Cl і NH_3). Трилон Б відповідає вимогам, які ставляться до вихідних речовин. Робочий розчин трилону Б з $C_{\text{H}} = 0,1$ готується безпосередньо з наважки (відносна молекулярна маса препарату $M_r = 372$). З рівняння взаємодії трилону Б із солями кальцію (магнію), видно, що еквівалентна маса трилону Б дорівнює $\frac{1}{2}$ молярної маси. Для виготовлення розчину з $C_{\text{H}} = 0,1$ на аналітичних терезах зважують з точністю до $0,0001$ г $18,6$ г трилону Б, переносять у мірну колбу на 1 дм^3 , розчиняють у дистильованій воді, доводячи об'єм розчину до риски.

Розчин індикатору готують так: еріохром чорний Т масою $0,5$ г розчиняють у суміші буферного розчину об'ємом 20 см^3 ($20 \text{ г } NH_4Cl + 100 \text{ см}^3$ 25% -ного NH_3 в 1 дм^3 води) і етилового спирту об'ємом 80 см^3 . Індикатор у лужному середовищі має синій колір.

Для визначення загальної твердості води відбирають 5 см^3 води (загальний вміст солей кальцію і магнію повинен не перевищувати $0,5$ ммоль·екв, а на титрування повинно витратитись не більше 5 см^3 розчину трилону Б з $C_{\text{H}} = 0,1$).

Відібрану пробу досліджуваної води розводять дистильованою водою до об'єму 100 см^3 , доливають буферний розчин об'ємом 5 см^3 і краплями аміачний розчин індикатору до утворення винно-червоного забарвлення. Титрують робочим розчином трилону Б до переходу винно-червоного кольору в синій.

Твердість води в моль/ м^3 обчислюють за формулою:

$$T = \frac{C_{\text{HT}} \cdot V_{\text{T}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}},$$

де $C_{\text{H}}(T)$ і $V_{(T)}$ – молярна концентрація еквіваленту, моль/л, і об'єм робочого розчину трилону Б, витраченого на титрування, в см^3 ; $V_{\text{H}_2\text{O}}$ – об'єм проби води, взятої для аналізу, см^3 .

☞ Вода вважається дуже м'якою, якщо загальна твердість становить $1,5$ моль/ м^3 ; м'якою, якщо загальна твердість $3,0$ моль/ м^3 ; помірно

твердою при загальній твердості 6,0 моль/м³; твердою, якщо загальна твердість 8,5 моль/м³ і дуже твердою, якщо загальна твердість 11 моль/м³ і більше.

Визначення вмісту йонів Кальцію у технічному препараті.

Готують розчин солі Кальцію, розчинивши точну наважку (q , г) у мірній колбі місткістю V см³. Відбирають піпеткою певний об'єм досліджуваного розчину (V_1 , см³) у конічну колбу, додають 5–10 см³ амонійного буферного розчину, 2–3 краплі еріохрому чорного і повільно титрують робочим розчином трилону Б до зміни забарвлення від винно-червоного до зеленувато-синього.

Титрування повторюють тричі і для обчислення беруть середнє значення об'єму витраченого розчину трилону Б (V_T , см³).

Обчислюють масову частку йонів Кальцію в технічному препараті:

$$W, \% = \frac{C_{n(T)} \cdot V_T \cdot m_e \cdot V}{V_1 \cdot q \cdot 10},$$

де $C_{n(T)}$ – молярна концентрація еквіваленту розчину трилону Б, моль/л; $V_{(T)}$ – об'єм витраченого розчину трилону Б, см³; m_e – маса еквівалентна йонів Кальцію, г/моль; q – маса наважки, яку взяли для досліду, г.

Контрольні питання.

- 1. На чому заснований метод комплексометричного титрування?*
- 2. Якими способами можна встановити точку еквівалентності при комплексометричному титруванні?*
- 3. Які сполуки називаються комплексонами?*
- 4. Як готується робочий розчин трилону Б?*
- 5. Складіть схеми йонних рівнянь взаємодії дво-, три- і чотиривалентних катіонів з трилоном Б.*
- 6. Дайте визначення поняття «металіндикатор».*
- 7. В чому полягає специфіка застосування металіндикаторів?*
- 8. Де застосовується метод комплексометрії?*
- 9. Наявність йонів яких металів зумовлює твердість води?*
- 10. В яких межах може коливатися твердість питної води?*

12. ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Фізико-хімічні методи засновані на використанні хімічних реакцій, перебіг яких супроводжується зміною фізичних властивостей аналізованої системи, наприклад, інтенсивності забарвлення, значення теплової або електричної провідності, прозорості тощо.

12.1. Електрохімічні методи аналізу

➤ *Потенціометричний метод аналізу*

Потенціометричний метод, заснований на вимірюванні електрорушійних сил (ЕРС) оборотних гальванічних елементів. Його використовують для визначення вмісту речовин в розчині і вимірювання різних фізико-хімічних величин.

Оборотний гальванічний елемент складається з електроліту і двох електродів. У найпростішому оборотному електроді, або напівелементі, електрод знаходиться в контакті з розчином, що містить йони речовини електроду. Прикладом оборотного гальванічного елемента є елемент Даніеля-Якобі, в якому використовуються мідний електрод, занурений в розчин CuSO_4 , і цинковий електрод, занурений в розчин ZnSO_4 . Розчини розділені пористою перегородкою, проникною для йонів. В цьому елементі відбувається рух електронів від цинкового електроду до мідного, оскільки цинк більш активний метал, при цьому цинковий електрод розчиняється, а на поверхні мідного електроду виділяється мідь з розчину CuSO_4 . Якщо здійснити процес у зворотному напрямку, приєднавши гальванічний елемент Даніеля-Якобі до зовнішнього джерела і пропускаючи через нього електричний струм, то процес в гальванічному елементі буде перебігати зворотно – на цинковому електроді виділятиметься цинк і концентрація ZnSO_4 в розчині електроліту зменшиться, а мідний електрод почне розчинятися і концентрація Cu^{2+} в розчині електроліту збільшиться.

У потенціометрії зазвичай застосовують гальванічний елемент, що включає два електроди, які можуть бути занурені в один і той же розчин (елемент без переносу) або в два різних за складом розчини, що мають між собою рідинний контакт (ланцюг з переносом). Електрод, потенціал якого залежить від активності (концентрації) визначуваних в розчині йонів, називається індикаторним. Для вимірювання потенціалу індикаторного електроду в розчин занурюють другий електрод, потенціал якого не залежить від концентрації йонів, що визначаються. Цей електрод називається електродом порівняння. В якості електроду порівняння використовують насичений каломельний або хлоридсрібний електроди (рисунок 12.1).

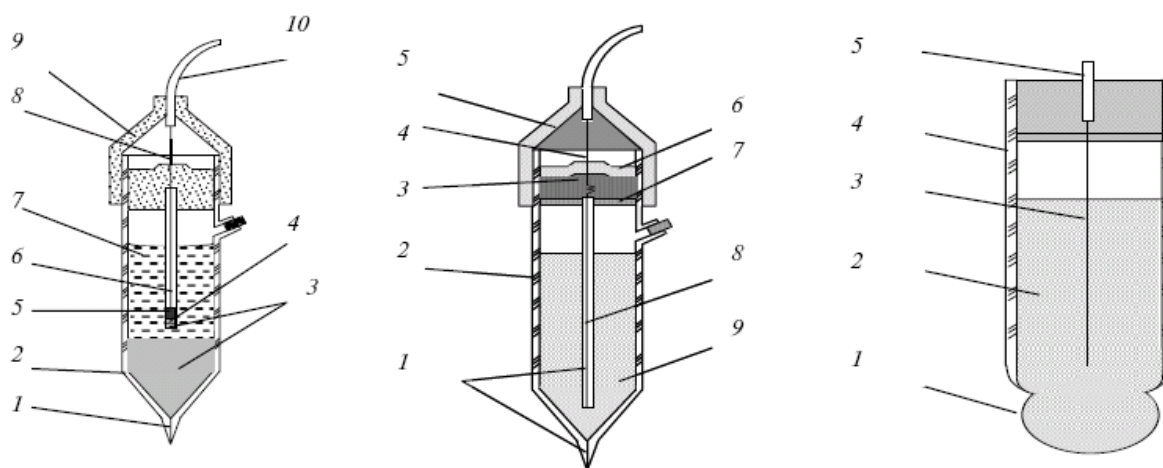
У потенціометричному методі аналізу використовують два основні класи електродів:

✓ електроннообмінні електроди, на межах розділу фаз який протікають реакції з участю електронів. Найпростіший електроннообмінний електрод –

металева пластинка, занурена в розчин або розплав електроліту Zn/Zn^{2+} , Cu/Cu^{2+} і т.д.;

✓ мембранні або йонообмінні, їх називають також йоноселективні електроди, на межі розділу фаз яких протікають йонообмінні реакції. Йоноселективні електроди діляться на групи: скляні; тверді з гомогенною або гетерогенною мембраною; рідинні (на основі йонних асоціативів, хелатів металів або нейтральних лігандів); газові; електроди для вимірювання активності (концентрації) біологічних речовин.

Серед індикаторних йоноселективних електродів найбільше застосування отримав скляний електрод, призначений для вимірювання рН (рисунок 12.1).



а)

- 1 – азбестова нитка;
- 2 – скляний корпус;
- 3 – кристали KCl ;
- 4 – каломельна паста;
- 5 – ртуть;
- 6 – платиновий дріт;
- 7 – розчин KCl ;
- 8 – спай;
- 9 – ущільнення;
- 10 – провід

б)

- 1 – азбестова нитка;
- 2 – скляний корпус;
- 3 – порожнина малого об'єму;
- 4 – срібний дріт;
- 5 – ущільнення;
- 6-7 – гумова трубка;
- 8 – скляна трубка;
- 9 – розчин KCl

в)

- 1 – мембрана;
- 2 – внутрішній розчин;
- 3 – струмовідвідний хлоридсрібний електрод;
- 4 – корпус;
- 5 – провід

Рис. 12.1. Йоноселективні електроди:

а – каломельний електрод порівняння; б – хлоридсрібний електрод порівняння;
в – скляний індикаторний йоноселективний електрод

Скляний електрод – це умовна назва нескладної системи, що включає невелику посудину з ізолюючого скла, до нижньої частини якої припаяна кулька із спеціального електродного скла. Такий електрод забезпечений струмовідводом. В якості внутрішнього стандартного розчину в скляному електроді використовують 0,1 М розчин HCl звичайно з добавкою хлориду

натрію і калію. Можна використовувати також будь-якої буферний розчин з добавкою хлоридів або бромідів. Струмівідводом служить хлоридсрібний електрод, який представляє собою срібний дріт, покритий хлоридом срібла.

Скляний електрод зазвичай використовують в парі з хлоридсрібним електродом порівняння. Застосовуваний при цьому електрохімічний ланцюг можна записати наступним чином:

Ag, AgCl | HCl (0,1 M) || скло || досліджуваний розчин || KCl нас. | AgCl, Ag.

*Скляний
електрод*

*Хлоридсрібний
електрод*

Потенціал скляного електроду обумовлений обміном йонів лужних металів, що знаходяться в склі з йонами водню з розчину. Енергетичний стан йонів в склі і розчині різний. Це призводить до того, що йони водню так розподіляються між склом і розчином, що поверхні цих фаз набувають протилежні заряди, між склом і розчином виникає різниця потенціалів, значення якої залежить від рН розчину.

У лабораторній практиці скляні електроди застосовують, як правило, для вимірювання рН. Перед початком роботи скляні електроди слід витримати деякий час в 0,1 М розчині HCl. Ні в якому разі не можна витирати скляну кульку, так як це може зруйнувати гелієву поверхню електрода. Категорично забороняється дряпати поверхню скляного електрода гострими предметами, так як товщина скляної кульки становить десяті частки міліметра і це виведе з ладу чутливий елемент.

Розрізняють два види потенціометричних вимірювань:

- пряма потенціометрія – визначення активності йонів, що знаходяться в розчині, наприклад, визначення концентрації йонів H^+ за ЕРС гальванічного елемента. Найвідоміше застосування цього виду – рН-метрія;
- потенціометричне титрування базується на індикації точки еквівалентності при титруванні по зміні потенціалу індикаторного електроду під час титрування. Потенціометричне титрування засноване на використанні реакцій нейтралізації, окиснення-відновлення, осадження, комплексоутворення.

Апаратура для проведення прямої потенціометрії і потенціометричного титрування одна й та ж. У схему потенціометричних вимірювань входять індикаторний електрод, електрод порівняння і прилад для вимірювання потенціалу. В якості останнього використовують різні рН-метри. Перед вимірюванням рН проводять налаштування приладів за буферними розчинами.

Результати визначення методом потенціометричного титрування більш точні, ніж при використанні прямої потенціометрії, так як в цьому випадку поблизу точки еквівалентності невеликій зміні концентрації відповідає велика зміна потенціалу індикаторного електроду. В ході титрування вимірюють і записують ЕРС електролітичної комірки після додавання кожної порції титранту. Спочатку титрант додають невеликими порціями, при наближенні до

кінцевої точки (різка зміна потенціалу при додаванні невеликої порції реагенту) порції зменшують.

Для визначення кінцевої точки потенціометричного титрування можна використовувати різні способи. Найбільш простий спосіб полягає в побудові кривої титрування – графіка залежності потенціалу електроду від обсягу титранту (рисунок 12.2, а). Інший спосіб полягає в розрахунку зміни потенціалу на одиницю зміни обсягу реагенту $\Delta E/\Delta V$ (диференційна крива титрування) (рисунок 12.2, б).

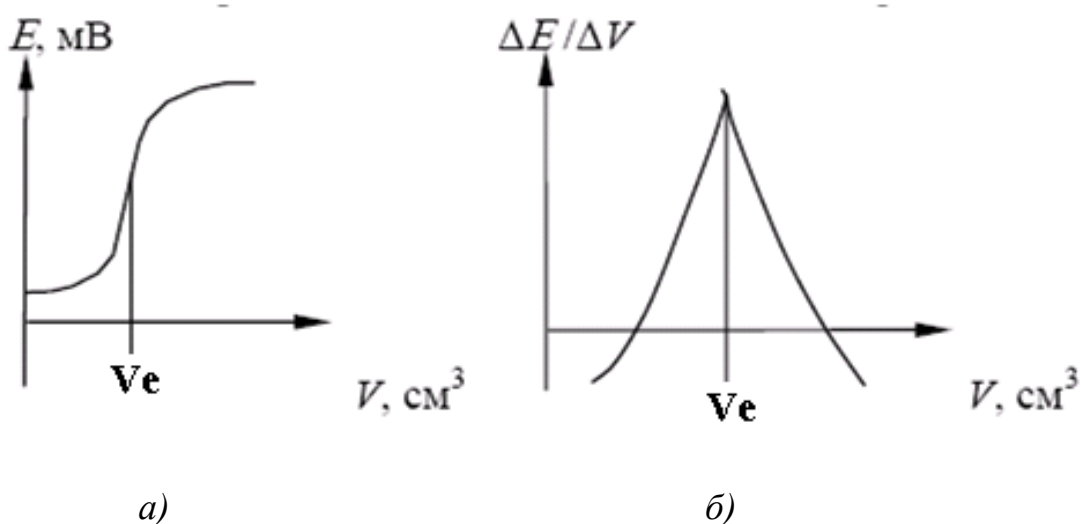


Рис. 12.2. Криві потенціометричного титрування:
а – залежність E від V ; б – залежність $\Delta E/\Delta V$ від V

Диференційна крива дозволяє більш точно визначити точку еквівалентності, бо в цій точці вона має гострий максимум.

Розглянуті способи засновані на припущенні, що крива титрування симетрична відносно точки еквівалентності і перегин кривої відповідає цій точці. Це припущення справедливо за умови, що речовини взаємодіють у еквімолекулярних співвідношеннях і що електродний процес повністю обернений. При титруванні суміші електролітів на кривій титрування з'являється декілька перегинів (рисунок 12.3).

Криву титрування будують вручну, записуючи у таблицю значення E та об'єм порцій титранта, або ж за допомогою авто-титратора та реєструючого (самозаписуючого) приладу в комплексі з потенціометром.

Слід зауважити, що для здійснення потенціометричного титрування суміші електролітів, необхідно щоб вони значно відрізнялись за силою (3–4 одиниці рК). Часто цього можна досягти заміною води як розчинника на диференціюючі неводні розчинники – ацетон, нітрометан, льодяна оцтова кислота та ін.

Використання неводних розчинників спростило методики аналізу. У льодяній оцтовій кислоті добре титруються алкалоїди і вітаміни. Для титрування речовин кислотного-основного характеру краще за всіх підходить ацетон, де можна розтитрувати суміш глюконової і лимонної кислот.

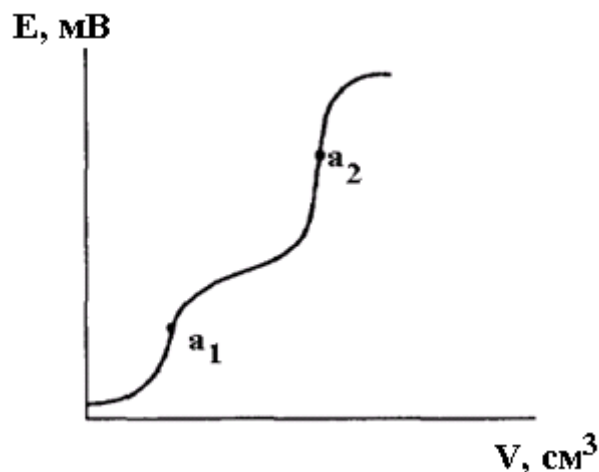


Рис.12.3. Потенціометрична крива титрування суміші електролітів

Результати визначень за методом потенціометричного титрування більш точні, ніж за методом прямої потенціометрії, проте титрування вимагає більшого часу, тому цей метод стає раціональним при виконанні серійних визначень. Безсумнівною перевагою потенціометричного титрування порівняно з класичним є відсутність суб'єктивних похибок, пов'язаних зі спостереженням за зміною забарвлення індикатора. Методом потенціометрії можна титрувати і забарвлені розчини і зависі. Крім того, процес потенціометричного титрування можна автоматизувати.

Потенціометричне титрування кислот і основ

У кислотно-основному потенціометричному титруванні як індикаторний використовують скляний електрод, потенціал якого залежить від концентрації йонів H^+ . Електрод порівняння – хлоридсрібний електрод. Поблизу точки еквівалентності реакції титрування потенціал індикаторного електроду різко змінюється. Для знаходження цього стрибка величини потенціалу (за яким встановлюють кінцеву точку титрування) будують криву титрування за експериментальними значеннями E (рН) та об'єму титранту (V).

Криву титрування будують у формі інтегральної залежності: E (рН) = $f(V)$, а також у формі диференційної залежності, яка надає можливість більш точного встановлення точки еквівалентності.

Порядок виконання. Беруть наважку досліджуваної речовини з таким розрахунком, щоб одержаний розчин речовини мав концентрацію приблизно 0,1 моль/л. Наважку речовини кількісно переносять у мірну колбу на 100 см³ і готують розчин. Якщо досліджувана речовина знаходиться у розчині, у мірну колбу відбирають піпеткою її певний об'єм і розбавляють. Аліквоту приготовленого розчину переносять в електрохімічну комірку. Бюретку заповнюють робочим розчином (рисунок 12.4).

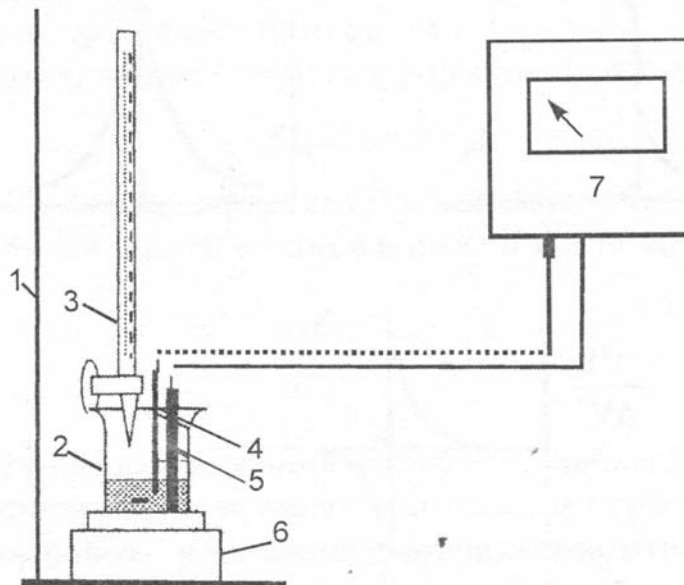


Рис. 12.4. Схема установки для потенціометричного титрування:
 1 – штатив; 2 – склянка з розчином (електрохімічна комірка); 3 – бюретка;
 4 – індикаторний електрод; 5 – електрод порівняння;
 6 – магнітна мішалка; 7 – йонімір (потенціометр).

В склянку з розчином вставляють електроди таким чином, щоб вони були достатньо занурені у досліджуваній розчин і не торкалися стінок склянки. У разі необхідності до розчину додають дистильовану воду.

Перш ніж виконувати титрування, необхідно впевнитися у готовності потенціометра до вимірювань.

Титрант додають у досліджуваній розчин спочатку порціями по 1–2 см³. Запис значень E або рН за шкалою потенціометра виконують через 1–2 хвилини, враховуючи час встановлення рівноваги. Коли зміна значень E (рН) буде помітною (за шкалою приладу), титрант необхідно додавати порціями по 0,5 см³. І знову, коли зміна значень E зменшиться, титрант додають більшими порціями. Розчин під час титрування перемішують магнітною мішалкою. Після кожної порції титранта записують встановлене значення E (рН). Результати титрування записують у таблицю:

$V, \text{ см}^3$	рН	$\Delta \text{рН}$	$\Delta \text{рН} / \Delta V$
-------------------	----	--------------------	-------------------------------

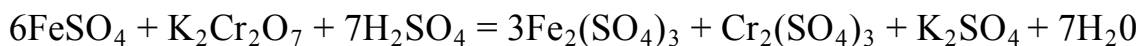
За кривими титрування знаходять об'єм титранту у точці еквівалентності.

За результатами вимірювань обчислюють вміст (концентрацію) досліджуваної речовини.

За результатами потенціометричного титрування будують криві титрування у координатах: $\text{рН} = f(V)$ та $\Delta \text{рН} / \Delta V = f(V)$.

Визначення Ферум (II) у присутності Ферум (III)

Аналіз виконується методом потенціометричного титрування. Електродна комірка складається з платиного індикаторного електрода і хлоридсрібного електрода порівняння. В основі визначення – хроматометричне титрування у сульфатнокислому середовищі. Під час титрування відбувається окисно-відновна реакція:



Точка еквівалентності реакції і відповідно об'єм титранту визначаються за стрибком окисно-відновного потенціалу на кривій титрування у координатах $E = f(V)$ або $\Delta E / \Delta V = f(V)$.

Порядок виконання. Установка для потенціометричного титрування (рН-метр – потенціометр) повинна бути включеною за 15–20 хвилин до початку роботи.

У мірну колбу місткістю 100 см³ відбирають пробу досліджуваного розчину, додають 10 см³ 1М розчину сульфатної кислоти і доливають дистильовану воду до мітки. Одержаний розчин ретельно перемішують. Для титрування відбирають піпеткою 10 см³ приготованого розчину та вносять його у електродну комірку (посуд для титрування). Сюди ж додають 30–50 см³ дистильованої води і 10 см³ 1М розчину сульфатної кислоти. В одержаний розчин для титрування занурюють електроди і вмикають магнітну мішалку в режимі повільного перемішування.

Спочатку виконують орієнтовне титрування – титрант доливають порціями 1–2 см³, записуючи урівноважені значення ЕРС після кожної порції титранту. Потім виконують точне титрування – титрант додають по 0,5 см³, а в наближенні до точки еквівалентності – по 0,1 см³. Запис значень ЕРС здійснюють тільки після встановлення рівноваги в електродній системі. Титрування виконують до тих пір, поки зміна ЕРС буде незначною.

За одержаними результатами титрування будують криву титрування $\Delta E / \Delta V = f(V)$.

Максимум на кривій титрування відповідає кінцевій точці титрування. За кривою титрування знаходять об'єм титранту в точці еквівалентності і обчислюють вміст Fe^{2+} у досліджуваному розчині, враховуючи об'єм аліквоти для титрування.

➤ *Електрогравіметричний метод аналізу*

Електрогравіметричний метод – ґрунтується на вимірюванні маси речовини, яка виділяється на електроді (катоді або аноді) під час електролізу – пропусканні постійного електричного струму, отриманого від зовнішнього джерела, через досліджуваний розчин або розплав. За законом Фарадея маса речовини, що виділяється при електролізі, пропорційна силі струму, часу і хімічному еквіваленту речовини.

Електрогравіметрія знаходиться на стику електрохімічного і гравіметричного методів аналізу. На електроді виділяють, наприклад, метал і зважують. Таким чином визначають вміст металу в досліджуваному розчині.

Внаслідок протікання побічних процесів маса речовини, що виділяється при електролізі на електроді, зазвичай менше теоретично обчисленої за законом Фарадея.

Якщо відомий вихід за струмом (η), то можна визначити точну масу речовини у досліджуваному зразку. Вихід за струмом обчислюють за формулою:

$$\eta = (m_1 / m) \cdot 100\% , \quad (12.1)$$

де m_1 – маса речовини в г, яка отримана на електроді під час електролізу; m – маса речовини в г, яку теоретично можна було отримати за даних умов, розраховується за законом Фарадея:

$$m = (M \cdot I \cdot \tau) / n \cdot F \quad (12.2)$$

де m – маса речовини, г; I – сила струму, А; τ – час, с; M – молярна маса речовини, яка виділяється на електроді, г/моль; η – вихід за струмом, %; n – число електронів, що беруть участь в електрохімічному процесі; F – число Фарадея, Кл/моль.

Відомо два варіанти електрогравіметричних методів аналізу. Найбільш поширений – метод зовнішнього електролізу – застосовується при визначенні макрокількостей речовини. Виділення речовини відбувається на електроді під дією джерела постійного струму. Другий метод – метод внутрішнього електролізу – менш поширений, застосовується при визначенні мікрокількостей речовини. У цьому варіанті постійний струм виникає при зануренні в розчин гальванічної пари. Джерело постійного струму не потрібно.

Електрогравіметричний метод широко застосовується в аналітичній практиці, особливо при визначенні кольорових металів та їх сплавів. Як джерело постійного струму використовують акумулятори й випрямлячі. Різницю потенціалів вимірюють за допомогою вольтметрів, силу струму – за допомогою амперметрів. Електроліз прискорюється при нагріванні і перемішуванні розчинів.

При електрогравіметричних методах зазвичай застосовують платинові електроди (рисунок 12.5).

При роботі з платиновими електродами слід дотримуватися наступних правил:

- для визначення металів, що утворюють при електроосажденні сплави з платиною (Zn, Sn, In), платинові електроди попередньо покривають Cu и Cd, які легко усуваються з поверхні катоду;
- визначення не можна проводити в присутності Cl^- -іонів, що руйнують платину;
- для видалення продуктів електролізу слід застосовувати азотну кислоту або суміш $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ без домішки HCl ;
- у процесі роботи з платиновими електродами не можна торкатися руками тих частин, які занурюються в розчин електроліту. Електроди беруть

- руками за їх верхні частини на відстані 1–2 см від кінця. Кінці електродів закріплюють в затискач (електродотримачі): анод (спіраль) – до позитивного полюсу (+); катод – до негативного (–);
- при установці катода його підводять знизу і закріплюють в затискач тримача так, щоб анод проходив точно через центр сітчастого циліндра і не торкався його поверхні. Кінчик спіралі повинен трохи виступати з-під сітчастого катода.

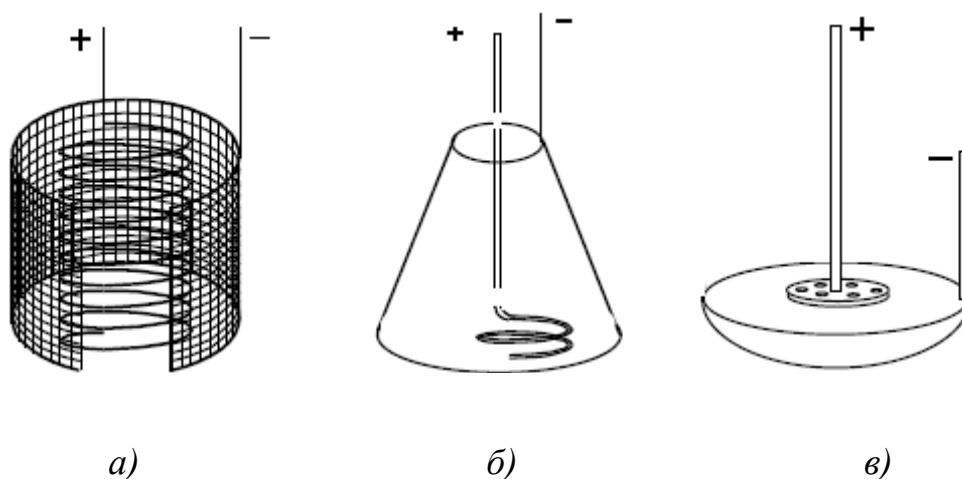


Рис. 12.5. Електроди для електрогравіметричного аналізу:
а – сітчастий катод і спіральний анод; *б* – конічний катод та спіральний анод;
в – катод у вигляді чаші, анод – дисковий

➤ Кондуктометрія

Кондуктометричний метод аналізу заснований на вимірюванні електропровідності аналізованого розчину.

Електроліти у водному розчині дисоціюють на йони. Електричний струм переноситься тільки тією частиною речовини, яка дисоційована на йони. Електричний струм, що проходить через розчин електроліту, направляє позитивно заряджені йони до катода (негативно зарядженого електроду) і негативно заряджені йони до аноду (позитивно зарядженого електроду). Отже, всі заряджені частинки вносять свій внесок в електропровідність. Електропровідністю називають величину, зворотну електричному опору R .

Одиницею виміру електропровідності є Ом^{-1} . Електропровідність залежить від температури, тому під час дослідів підтримують постійну температуру. Розчини електролітів – провідники II роду – підкоряються закону Ома. За аналогією з опором провідників I роду, опір розчину прямо пропорційний відстані між електродами l і обернено пропорційно площі їх поверхні S :

$$R = \rho (l / S), \quad (12.3)$$

де ρ – питомий опір (Ом·см).

При $l = 1\text{ см}$ і $S = 1\text{ см}^2$ маємо $R = \rho$, отже, питомий опір дорівнює опору 1 см^3 розчину, що знаходиться між двома паралельними пластинами площею 1 см^2 , які віддалені одна від одної на 1 см .

Розчин – тривимірний провідник. Величина опору будь-якого розчину залежить від геометрії осередку, в якому проводиться вимір, а саме: S – площі поперечного перерізу (в см^2) двох однакових електродів, віддалених один від одного на відстані l (см). Відношення l/S називають постійною комірки (Θ). На практиці труднощі розрахунку постійної (l/S) долається виміром опору стандартного розчину з відомою питомою електропровідністю, наприклад, розчину KCl (дані в довідниках).

Величину, зворотну питомому опору, називають питомою електропровідністю $\chi = 1/\rho$. Питома електропровідність ($\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) чисельно дорівнює струму (в амперах), що проходить через шар розчину з поперечним перерізом, рівним одиниці, під дією градієнта потенціалу 1 В на одиницю довжини.

Питома електропровідність сильних електролітів залежить від їх концентрації. У розведених розчинах сильних електролітів питома електропровідність підвищується зі збільшенням концентрації. У концентрованих розчинах сильних електролітів існує складна залежність між концентрацією електроліту і його питомою електропровідністю, тому що має місце взаємний вплив йонів. У розчинах слабких електролітів питома електропровідність пропорційна концентрації йонів в розчині, так як йонів мало і не враховується їх вплив. З урахуванням усіх цих факторів електропровідні властивості йонів характеризують еквівалентною йонною електричною провідністю (рухливістю).

Еквівалентною електричною провідністю (λ) називають провідність розчину, який містить 1 моль еквіваленту речовини і перебуває між двома паралельними електродами, відстань між якими 1 см. Її одиницею вимірювання є $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$.

Зі зменшенням концентрації (зі збільшенням розведення) еквівалентна електропровідність збільшується і прагне до деякого граничного значення λ^∞ , яке називається еквівалентною електропровідністю при нескінченному розведенні. Підвищення еквівалентної електропровідності зі зменшенням концентрації для сильних електролітів пояснюється зменшенням ефекту гальмування, а для слабких електролітів – збільшенням ступеня дисоціації. При нескінченно малій концентрації всі молекули розчиненої речовини розпалися на йони і подальше розведення не змінить загальної кількості йонів. Тому при нескінченно малій концентрації еквівалентна електропровідність досягає свого максимального значення (λ^0).

При нескінченно великому розведенні ступінь дисоціації $\alpha = 1$ і еквівалентна електропровідність прагне до найбільшого значення. У цьому випадку гранична еквівалентна електропровідність дорівнює сумі електропровідностей йонів при нескінченному розведенні: $\lambda^0 = \lambda^0_+ + \lambda^0_-$.

Питома і еквівалентна провідність пов'язані співвідношенням:

$$\lambda = 1000 \chi / c, \quad (12.4)$$

де c – молярна концентрація еквіваленту, моль-екв/л;

χ – питома електропровідність, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Еквівалентні електропровідності (рухливості) деяких йонів наведені в таблиці 12.1.

Таблиця 12.1 – Граничні еквівалентні електропровідності йонів у водних розчинах при нескінченному розведенні при 25°C

Катіони	λ_{+}^0 , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	Аніони	λ_{-}^0 , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$
H^+ (H_3O^+)	349,8	OH^-	198,0
K^+	73,5	Cl^-	76,3
Na^+	50,1	CH_3COO^-	40,9

Вимірювання електричної провідності розчинів широко застосовують в титриметричному аналізі для визначення точки еквівалентності (кондуктометричне титрування). У методах кондуктометричного титрування вимірюють електричну провідність розчину після додавання невеликих певних порцій титранту і знаходять точку еквівалентності графічним методом за допомогою кривої в координатах χ – V титранта. Практично в цьому методі можуть бути використані такі хімічні реакції, в ході яких відбувається різка зміна (зазвичай зростання) електричної провідності після точки еквівалентності (реакції кислотно-основної взаємодії, осадження, комплексоутворення і т. д.).

Наприклад, при титруванні розчину сильної кислоти HCl розчином лугу NaOH електропровідність розчину спочатку зменшується, тому що концентрація йонів водню зменшується при реакції з гідроксид-іоном з утворенням води: $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$.

Сумарна кількість йонів зберігається, тому що йони водню еквівалентно замінюються йонами лужного металу Na^+ . У момент повної нейтралізації електропровідність досягає мінімуму. При подальшому додаванні лугу після точки еквівалентності має місце збільшення електропровідності, так як в розчині з'являється надлишок йонів OH^- з великою рухливістю.

Електропровідність розчину вимірюють після додавання кожної порції титранту. За результатами титрування будують криву титрування. Хід кривої титрування представлений на (рисунок 12.6).

Еквівалентний об'єм лугу визначається на перетині двох прямих ділянок кривої титрування. У еквівалентній точці знаходяться тільки йони Na^+ і Cl^- . Цей розчин має найменшу електропровідність і найбільший опір. Знаючи точну концентрацію титранту, його обсяг, який пішов на титрування, і обсяг кислоти, взятий для титрування, можна обчислити концентрацію кислоти, яку титрували: $C(\text{HCl}) = C(\text{NaOH}) \cdot V_e(\text{NaOH}) / V(\text{HCl})$.

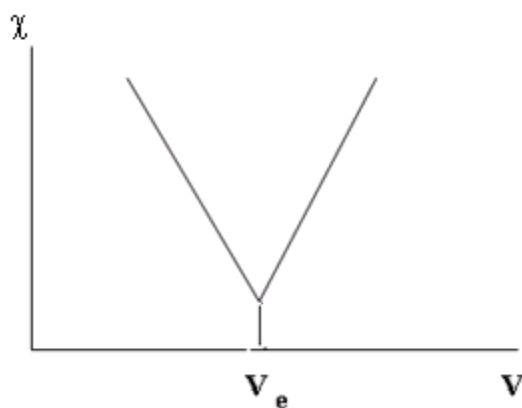


Рис. 12.6. Крива кондуктометричного титрування розчину HCl розчином NaOH

Кондуктометричне титрування застосовується для титрування забарвлених або каламутних розчинів, коли неможливо використовувати індикатори; сумішей сильних і слабких кислот; сумішей слабких і сильних основ; розчинів солей.

Для кондуктометричного титрування застосовують кондуктометри (рисунок 12.7).



Рис. 12.7. Кондуктометр промисловий BL

➤ **Вольтамперометрія**

Вольтамперометричний метод аналізу заснований на використанні явища поляризації мікроелектроду, отриманні та інтерпретації вольт-амперних (поляризаційних) кривих, що відображають залежність сили струму від прикладеної напруги. Вольтамперометрія використовує два електроди – робочий електрод з малою поверхнею, який поляризується, і неполярізуємий електрод порівняння. Якщо робочим електродом є ртутний крапельний, то метод аналізу називається полярографічним.

Вольт-амперна крива (полярографічна хвиля)

Оскільки в вольтамперометрії один з електродів не поляризується і для нього потенціал залишається постійним, напруга, що подається на комірку, проявляється у зміні потенціалу тільки робочого електроду. Якщо потенціал робочого електроду вимірювати щодо потенціалу електроду порівняння, умовно прийнявши останній за нуль, то $E = E_A$ для робочого мікроаноду і $E = -E_k$ для робочого мікрокатоду. Таким чином, реєстрована вольт-амперна крива (полярограмма) відображає електрохімічний процес, що відбувається тільки на одному електроді. Якщо в розчині присутні речовини, здатні електрохімічно відновлюватися або окислюватися, то при накладенні на комірку, напруги, яка змінюється лінійно (швидкість не перевищує 200 мВ/хв) крива $I = f(E)$ має форму хвилі (у відсутності електрохімічної реакції ця залежність лінійна, як впливає з закону Ома).

Якщо зняти залежність сили струму від напруги, то отримаємо вольтамперна криву (рисунк 12.8).

При низьких значеннях потенціалу (ділянка OA), величина якого не достатня для того, щоб на робочому мікроелектроді відбувалася електрохімічна реакція, через комірку проходить дуже незначний залишковий струм, обумовлений, перш за все, струмом зарядження подвійного електричного шару та присутністю в розчині електрохімічно більш активних, ніж аналізована речовина, домішок. При збільшенні потенціалу електрохімічно активна аналізована речовина (деполяризатор) вступає в електрохімічну реакцію на електроді і струм в результаті цього різко зростає (ділянка AB). Це так званий струм Фарадея. Зі зростанням потенціалу струм зростає до деякого граничного значення, залишаючись потім постійним (ділянка BC). Граничний струм обумовлений тим, що в даній області потенціалів практично весь депольаризатор з приелектродного шару вичерпаний у результаті електрохімічної реакції, а збіднений шар збагачується за рахунок дифузії депольаризатора з об'єму розчину. Швидкість дифузії в цих умовах контролює швидкість електрохімічного процесу в цілому. Такий струм називають граничним дифузійним.

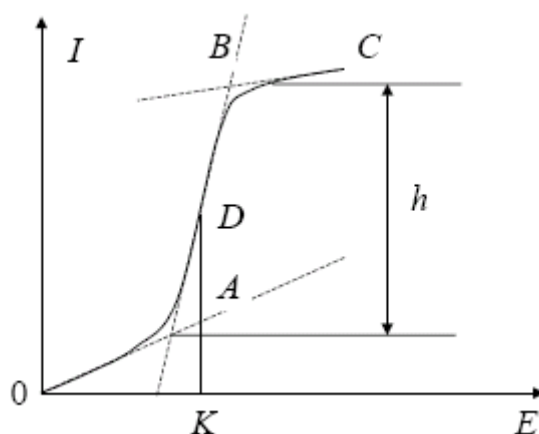


Рис. 12.8. Вольт-амперна крива

Якщо з точок А і В провести паралелі щодо осі абсцис, то ділянка h – висота хвилі. Якщо відстань від А до В розділити навпіл і з точки D опустити перпендикуляр, то потенціал в точці К називається потенціалом напівхвилі ($E_{1/2}$), він дорівнює 1/2 дифузійного струму. Полярограма містить цінну аналітичну інформацію. Потенціал напівхвилі ($E_{1/2}$) є якісною характеристикою деполаризатора, у той час як граничний дифузійний струм лінійно пов'язаний з концентрацією його в об'ємі розчину і є кількісною характеристикою.

➤ Кулонометрія

Кулонометрія – електрохімічний метод аналізу, який заснований на вимірюванні кількості електрики (кулонів), витраченої на електроокиснення або відновлення аналізованої речовини. Кількість речовини, що міститься в аналізованій пробі, розраховують за рівнянням:

$$m = M \cdot Q / F \cdot n \quad (12.5)$$

де m – кількість речовини в аналізованому розчині, г; M – молярна маса аналізованого компонента (речовини або йона); Q – кількість електрики, витраченої на електрохімічне окиснення або відновлення аналізованого компонента, Кл; F – число Фарадея, яке дорівнює 96500 Кл/моль; n – кількість електронів, що беруть участь в електрохімічному процесі.

Кількість електрики розраховується за виразом:

$$Q = I \cdot \tau \quad (12.6)$$

де I – сила струму, А; τ – тривалість електролізу, с.

Розрізняють два види кулонометричного аналізу:

- пряма кулонометрія;
- кулонометричне титрування.

Для обох видів кулонометрії повинна виконуватися умова: ***електрохімічному відновленню або окисненню має піддаватися тільки аналізована речовина зі 100% виходом за струмом.***

Пряма кулонометрія

Метод прямої кулонометрії заснований на безпосередньому окисненні або відновленні аналізованої речовини на робочому електроді, який виключає проходження побічних електрохімічних реакцій.

Пряма кулонометрія може бути виконана в одному з наступних режимів:

- при постійному потенціалі робочого електроду протягом усього часу електролізу – такий режим називають потенціостатичним;
- при постійній силі струму протягом усього часу електролізу – режим називають амперостатичним.

У методі прямої кулонометрії в потенціостатичному режимі сила струму протягом усього часу електролізу безперервно зменшується, так як відбувається зменшення концентрації аналізованої речовини. Електроліз закінчують при зменшенні сили струму практично до нуля.

Кількість електрики, витраченої на аналіз, вимірюють або за допомогою кулонометров (рисунок 12.9), або графічно за побудованою діаграмою в координатах «час електролізу – сила струму».

При виконанні кулонометричного аналізу в амперометричному режимі сила струму протягом усього часу електролізу підтримується постійною. Кількість електрики в цьому випадку легко розраховується: $Q = I \cdot \tau$.



Рис. 12.9. Кулонометр «Експерт 006»

Цей режим більш експресний, ніж потенціостатичний, але його можна застосовувати лише в тому випадку, коли є можливість встановити момент повного завершення електролізу аналізованої речовини.

Методом прямої кулонометрії визначають йони Купруму, Плюмбуму, Бісмуту та інших металів. Цей метод знайшов застосування також при аналізі органічних сполук, у тому числі і лікарських препаратів (аскорбінової кислоти, новокаїну, пікринової кислоти, оксихіноліну та ін.). Метод прямої кулонометрії дуже чутливий, їм можна визначити до 10^{-9} г речовини в пробі. Помилка визначень не перевищує 0,02%.

Кулонометричне титрування

Кулонометричне титрування засноване на електрохімічному отриманні титранту (електрогенуванні титранту) з подальшою реакцією його з аналізованою речовиною. Якщо титрант електрогенується безпосередньо в розчині аналізованої речовини, то таке титрування називається кулонометричним титруванням з внутрішньою генерацією. Якщо титрант отримують електрогенуванням в окремому посуді, а потім подають його в аналізований розчин, таке титрування називають кулонометричним титруванням з зовнішньою генерацією. Цей вид титрування використовується дуже рідко.

Кулонометрическое титрування завжди проводять в амперостатичному режимі і застосовують великі струми для електролізу, що дозволяє виконувати кулонометричне титрування експресно. Витрачена кількість електрики на

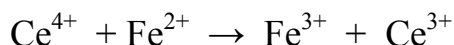
генерацію титранта буде еквівалентною вмісту аналізованої речовини в аналізованій пробі.

Розглянемо процес кулонометричного титрування на прикладі визначення Церію(IV). У осередок для титрування поміщають точний об'єм розчину проби, яка містить Церій, і вводять надлишок солі Феруму(III). У розчин опускають два платинових електроди і приєднують їх до джерела постійного струму.

Після подачі на електроди напруги на катоді почнуть відновлюватися йони Феруму(III): $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.

Ce^{4+} при цьому відновлюватися не буде, так як в розчині знаходиться великий надлишок йонів Fe^{3+} .

Йони Fe^{2+} , які утворилися, відразу вступають в титриметричну реакцію з Ce^{4+} :



Цей процес буде тривати до тих пір, поки Церій(IV) не буде відтитрований. Момент еквівалентності визначають звичайними індикаторним, потенціометричним, амперометричним методами.

Кількість електрики, яку витратили на електрогенерування титранту у вигляді йонів Fe^{2+} буде еквівалентною вмісту Церію (IV) в аналізованій пробі.

Кулонометричне титрування має істотну перевагу перед звичайним титруванням. Його застосування виключає необхідність приготування та стандартизації титранту, стає можливим застосування нестійких титрантів: Аргентуму(I), Стануму(II), Купруму(II), Титану (III) та ін.

Кулонометрично може бути виконаний будь-який вид титрування: кислотно-основне, осаджувальне, комплексонометричне, окисно-відновне. Метод кулонометричного титрування за точністю і чутливістю перевершує інші методи титрування. Він придатний для титрування дуже розбавлених розчинів концентрацією до 10^{-6} моль/дм³, а похибка визначень не перевищує 0,1–0,05%.

12.2. Оптичні методи аналізу

Оптичні методи аналізу засновані на вимірюванні ефектів взаємодії електромагнітного випромінювання оптичного діапазону з речовиною.

За характером взаємодії випромінювання з досліджуваною речовиною розрізняють:

- методи, засновані на вимірюванні ефектів поляризаційних взаємодій, – рефрактометрія, інтерферометрія, і поляриметрія;
- методи, засновані на вимірюванні поглинання речовиною світлового випромінювання, – абсорбційні методи: колориметрія, фотоколориметрія, спектрофотометрія;
- методи, засновані на вимірюванні інтенсивності світла, яке випромінюється речовиною, – емісійні методи, флюориметрія, емісійний спектральний аналіз, пламенева фотометрія;
- методи, засновані на вимірюванні інтенсивності світла, яке розсіюється або пропускається суспензією речовини, – нефелометрія, турбидиметрія, фотонейфелометрія, фототурбидиметрія.

Найбільшого поширення набули фотоколориметричні методи аналізу, засновані на поглинанні випромінювання у видимій області спектру, тобто в інтервалі довжин хвиль 400–780 нм. Це пояснюється можливістю отримання безлічі інтенсивно забарвлених органічних і неорганічних сполук, придатних для їх фотометричного визначення у видимій області спектру за допомогою досить нескладних і відносно недорогих приладів.

Хімічні реакції, які використовуються у фотоколориметричному аналізі, незважаючи на відмінності в їх хімізмі, повинні обов'язково супроводжуватися виникненням або ослабленням світлопоглинання розчину. Кольорова реакція, яка використовується в кількісному аналізі, повинна протікати вибірково, швидко, повністю і відтворюватися. Крім того, забарвлення аналітичної форми, що утворюється, повинно бути стійким в часі і до дії світла, а поглинання розчину, яке несе інформацію про концентрацію поглинаючої речовини, повинно підкорятися фізичним законам, що зв'язує поглинання і концентрацію, конкретно закону Бугера - Ламберта - Бера.

При проходженні потоку випромінювання через частково поглинаюче середовище інтенсивність потоку I , який пройшов, згідно закону Бугера - Ламберта - Бера дорівнює:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon_\lambda l c} \quad (12.7)$$

де I_0 – інтенсивність падаючого потоку; ϵ_λ – молярний коефіцієнт поглинання при даній довжині хвилі; l – товщина поглинаючого шару; c – концентрація поглинаючої речовини, моль/дм³.

Або в логарифмічній формі: $\lg I = \lg I_0 - \epsilon_\lambda l c$; $\lg(I_0/I) = A = \epsilon_\lambda l c$.

Величину $\lg(I_0/I)$, що характеризує поглинаючу здатність речовини в розчині, називають оптичною щільністю. В аналітичній практиці, прагнучи підкреслити сутність процесу, що лежить в основі фотоколориметричного визначення, а саме поглинання квантів електромагнітного випромінювання оптичного діапазону аналітичною формою, цю величину називають *поглинанням* або *світлопоглинанням* і позначають буквою A . Для розчину поглинаючої речовини при постійній довжині хвилі і товщині поглинаючого шару A залежить від концентрації поглинаючої речовини. Серію аналітичних визначень виконують при постійній товщині поглинаючого шару. Значення поглинання A може бути знято безпосередньо зі шкали приладу. Однак деякі прилади мають тільки шкалу пропускання T (%):

$$T = (I / I_0) \cdot 100\%$$

Тому показання таких приладів при виконанні фотоколориметричних визначень необхідно перераховувати на поглинання за формулою: $A = \lg(1/T) \cdot 100 = 2 - \lg T$.

На практиці залежність A від концентрації визначуваної речовини при постійній l і конкретних умовах аналітичного визначення зображують у вигляді градувального графіка (рисунок 12.10).

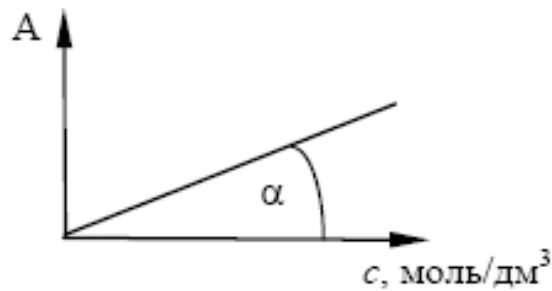


Рис. 12.10. Градувальний графік

Опис фотоелектроколориметрів і підготовка їх до роботи

Колориметри фотоелектричні концентраційні КФК-2 і КФК-3 призначені для вимірювання коефіцієнтів пропускання і оптичної щільності прозорих рідких розчинів і твердих зразків, а також для визначення концентрації речовин в розчинах після попереднього градування приладів споживачем.

Спектральний діапазон роботи КФК-2МП від 315 до 980 нм, а КФК-3 від 315 до 990 нм (рисунок 12.11). Джерело випромінювання – галогенні лампи; приймач випромінювання – фотодіоди ФД-24 К і ФД-288 Б.

Принцип дії колориметрів цього типу заснований на порівнянні світлового потоку, що пройшов через розчинник або контрольний розчин, стосовно якого проводиться вимір, і світлового потоку, що пройшов через досліджуване середовище.

Світлові потоки фотоприймачами перетворюються в електричні сигнали, які обробляються мікро-ЕОМ колориметра і представляються на цифровому табло у вигляді коефіцієнта пропускання, оптичної щільності, концентрації.

Вимірювання концентрації досліджуваного розчину можливо при дотриманні основного закону світлопоглинання, тобто при лінійній залежності оптичної щільності від концентрації.

При роботі на фотоелектроколориметрі слід дотримуватися вказівки щодо його експлуатації.

Забороняється приступити до роботи на фотоколориметрі без попереднього ознайомлення з його роботою, конструкцією і призначенням усіх органів управління.

Вимірювання на фотоколориметрі слід проводити при температурі навколишнього повітря від 10 до 35 °С, при вологості повітря 50–80%.

Поблизу фотоколориметра не повинні перебувати потужні джерела електричних, магнітних полів, потужні джерела світла і нагрівальні пристрої.

Не допускається попадання прямих сонячних променів на фотоколориметр.

Установку довжин хвиль на приладі необхідно виконувати підведенням з боку коротких хвиль до більш довгих.

Досліджувані розчини, через які пропускається світловий потік, наливають у спеціальні прозорі ємності – кювети. Робочі поверхні кювет

повинні перед кожним вимірюванням ретельно протиратися спиртоєфірною сумішшю.



Рис. 12.11. Фотоелектроколориметри:

а – фотоелектроколориметр КФК-2; б – фотоелектроколориметр КФК-3

При установці кювет в кюветотримач не можна торкатися пальцями робочих ділянок поверхні. Рідина наливається у кювети до мітки на бічній стінці кювети. При установці в кюветотримач не нахилити кювету з рідиною. Закривати кювети кришкою. Після зміни світлофільтру, а також після знаходження фотоколориметра при відкритій кришці кюветного відділення більше 5 хв, вимірювання починають після 5-хвилинної витримки фотоприймача при закритій кришці кюветного відділення.

Після закінчення роботи прилад обов'язково вимкнути.

У фотоколориметрі наявні світлофільтри, які дозволяють пропускати через кювети з досліджуваними розчинами хвилі певної довжини.

Вибір світлофільтра

Наявність в фотоколориметрі вузла світлофільтрів і набір кювет дозволяє підібрати таке їхнє сполучення, при якому похибка у визначенні концентрації досліджуваної речовини буде найменшою.

Вибір світлофільтра проводять наступним чином:

- налити розчин у кювету і визначити оптичну щільність для всіх світлофільтрів колориметра;
- за отриманими даними побудувати криву, відкладаючи по горизонтальній вісі довжини хвиль, що відповідають максимуму коефіцієнта пропускання світлофільтрів, а по вертикальній вісі – відповідні значення оптичної щільності розчину;
- відзначити ту ділянку кривої, для якої виконуються наступні умови:
 1. Оптична щільність має максимальну величину;
 2. Хід кривої приблизно паралельний горизонтальній вісі, тобто оптична щільність мало залежить від довжини хвилі.

Якщо для деяких розчинів друга умова не виконується, то робоча довжина хвилі вибирається за першою умовою.

Світлофільтр для роботи вибрати так, щоб довжина хвилі, що відповідає максимуму коефіцієнта пропускання світлофільтра, приходилася на ділянку спектральної кривої досліджуваного розчину, для якої виконуються зазначені вище умови.

Вибір кювети

Попередній вибір кювет проводиться візуально, відповідно інтенсивності забарвлення розчину. Якщо розчин інтенсивно забарвлений (темний), слід користуватися кюветами з малою робочою довжиною (1–3 мм). У разі слабозабарвлених розчинів рекомендується працювати з кюветами з більшою робочою довжиною (30–100 мм).

У попередньо підібрану кювету налити розчин і виміряти його оптичну щільність, ввівши в хід променів відповідний для даного розчину світлофільтр.

При вимірюванні ряду розчинів кювету заповнити розчином середньої концентрації. Якщо отримане значення оптичної щільності складає приблизно 0,3–0,5, вибрати дану кювету для роботи з цим розчином. У тому випадку, коли ця умова не виконується, слід випробувати іншу кювету. Якщо величина виміряної оптичної щільності більше 0,5–0,6, беруть кювету меншої робочої довжини, якщо величина оптичної щільності менше 0,2–0,3, слід вибрати кювету з більшою робочою довжиною.

Вимірювання концентрації речовини в розчині

Для цього слід виконати наступні операції: вибрати довжину хвилі; вибрати кювету; побудувати градувальний графік для даної речовини; виміряти концентрацію речовини в розчині.

Для побудови градувального графіка необхідно приготувати ряд стандартних розчинів даної речовини з відомими концентраціями, що охоплюють область можливих змін концентрацій цієї речовини в досліджуваному розчині.

Виміряти оптичну щільність всіх розчинів і побудувати градувальний графік, відкладаючи по горизонтальній вісі відомі концентрації, а по вертикальній – відповідні їм значення оптичної щільності.

Слід переконатися в тому, що залежність концентрації від оптичної щільності – лінійна, тобто виражається на графіку прямою лінією.

Досліджуваний розчин налити в кювети тієї ж робочої довжини, з якою проводилося градування, встановити відповідну довжину хвилі λ і виміряти оптичну щільність розчину.

Визначення вмісту міді

Метод заснований на утворенні аміачного комплексу Купруму(II), який має інтенсивне синьо-фіолетове забарвлення. Визначенню Купруму(II) заважають Кобальт(II) і Нікель(II), що утворюють пофарбовані аміакати, а також Ферум(III), Алюміній(III) і Плюмбум(II), які утворюють малорозчинні

гідроксиди. Для усунення йонів, що заважають визначенню, застосовують маскуюче комплексоутворювання.

Прилади і реактиви: фотоколориметри КФК-3, КФК-2; колби мірні місткістю 50 і 1 дм³; піпетки місткістю 5,0; 10,0; 25,0 см³; робочий розчин солі Купрум(II), який містить 1 мг Купруму (II) в 1 см³ (3,9310 г CuSO₄ · 5H₂O (х.ч.) розчиняють в 25 см³ 2 н. розчину H₂SO₄ і доводять об'єм розчину до 1 дм³ дистильованою водою); розчин аміаку ($\omega = 5\%$).

Вибір світлофільтру. Розчин, що має найбільш інтенсивне забарвлення, фотометрують відносно розчину порівняння (води), з усіма світлофільтрами по черзі, записуючи результати цих вимірів у вигляді таблиці. Для подальшої роботи вибирають світлофільтр, що відповідає найбільшому значенню поглинання досліджуваного розчину.

Порядок виконання

Для побудови градуовального графіка готують шість стандартних розчинів, що містять 2,5; 5,0; 7,5; 10; 12,5 і 15 міліграм Купруму (II) в 50 см³. Для цього в мірні колби місткістю 50 см³ переносять робочий розчин солі Купрум(II), що містить 2,5; 5,0; 7,5; 10; 12,5 і 15 міліграм Купруму (II) додають в кожену колбу 10 см³ 5%-ного розчину аміаку і доводять об'єм кожного розчину до 50 см³ дистильованою водою. Через 10 хвилин після приготування розчинів починають виміри, для чого з вибраним світлофільтром (порядок вибору світлофільтру див. вище) по черзі фотометрують стандартні розчини відносно розчину порівняння, що містить 5 міліграм Купруму (II). Якщо вміст Купруму (II) у розчині, який фотометрують менший, ніж в розчині порівняння, застосовують зворотний порядок вимірів: розчин, який фотометрують, умовно приймають за "нульовий" розчин порівняння, встановлюють по ньому оптичний нуль приладу і по відношенню до нього вимірюють світлопоглинання досліджуваного розчину. Знайдене значення поглинання беруть із знаком "мінус". Поєднання прямого ($c_0 > c_x$) і зворотного ($c_0 < c_x$) порядків вимірів в диференціальному методі називають двостороннім диференціюванням. За результатами вимірів будують графік залежності $A = f(C)$.

Для визначення концентрації йонів Купруму(II) у досліджуваному розчині до 5 см³ аналізованого розчину приливають 10 см³ 5%-ного розчину аміаку і доводять об'єм розчину до 50 см³ дистильованою водою. Приготований розчин через 10 хв. фотометрують з вибраним світлофільтром відносно розчину порівняння, що містить 5,0 міліграм Купруму (II), використовуючи при необхідності прийоми двостороннього диференціювання. Виміри повторюють п'ять разів, і, користуючись градуовальним графіком, знаходять вміст Купруму(II) в аналізованому розчині. Знаходять довірчий інтервал результату і стандартне відхилення.

12.3. Хроматографічні методи аналізу

Хроматографія – сучасний і високоефективний фізико-хімічний метод аналізу та розділення сумішей речовин, заснований на їх різному розподілі між двома фазами, одна з яких нерухома (тверде тіло або рідина), а інша – рухома (газ або рідина), яка при цьому фільтрується крізь нерухому. Тобто використовуються сорбційні процеси в динамічних умовах.

Хроматографія дозволяє швидко і надійно визначати склад окремих компонентів в сумішах, концентрувати і ідентифікувати ці компоненти. Новітніми хроматографічними методами можна визначати газоподібні, рідкі та тверді речовини з молярною масою від одиниць до 10⁶ г/моль. Звертає на себе увагу суттєва перевага методу, яка полягає в тому, що аналіз та розділення сумішей компонентів відбувається, як правило, в м'яких умовах при порівняно низьких температурах та за відсутністю агресивних середовищ. Відмінними рисами хроматографічних методів аналізу є: висока ефективність, простота експерименту, селективність, експресність, можливість автоматизації в поєднанні з іншими фізико-хімічними методами.

Технічний прогрес зробив хроматографію унікальним методом аналізу (*аналітична хроматографія*) та розділення (*препаративна хроматографія*) сумішей будь-яких речовин і – що найголовніше – речовин, дуже близьких за будовою та властивостями.

Відкриття хроматографії є заслугою російського ботаніка М.С. Цвета (1903 р.), який, пропустивши спиртовий екстракт хлорофілу крізь колонку, заповнену карбонатом кальцію, одержав на адсорбенті вісім різнокольорових смуг, кожна з яких відповідала тому чи іншому пігменту. Зважаючи на забарвленість зон М.С. Цвет назвав одержану ним картину розподілу пігментів хроматограмою (від грецького «хромос» – колір). Тому заснований ним метод одержав назву "*хроматографія*". Слід зауважити, що автором методу була передбачена принципова можливість розділення сумішей і безбарвних компонентів також.

Сутність хроматографії у переміщенні рухомої фази, яка містить компоненти суміші, що розділяють, відносно нерухомої фази. Речовини розділяються внаслідок різної швидкості сорбції кожної з речовин суміші на нерухомій фазі. Кожний компонент сорбується у відповідності зі спорідненістю до матеріалу нерухомої фази. Тому нерухому фазу називають сорбентом. Захоплені сорбентом молекули можуть перейти до рухомої фази і просуватися з нею далі, потім знову можуть сорбуватися. Таким чином, відбувається розподіл молекул кожного компонента між двома фазами. Чим більше спорідненість компонента до нерухомої фази, тим сильніше він сорбується і довше затримується на сорбенті, тим повільніше він просувається з рухомою фазою.

Так як компоненти суміші володіють різною спорідненістю до сорбенту, при переміщенні суміші вздовж сорбенту відбудеться поділ: одні компоненти затримуються на початку шляху, інші просунуться далі і т.д. Таким чином, в хроматографічному процесі поєднуються термодинамічний (встановлення

рівноваги між фазами) і кінетичний (рух компонентів з різною швидкістю) аспекти.

Принципи класифікації хроматографічних методів

Хроматографічні методи аналізу настільки різноманітні, що єдиної класифікації для них не існує. Найчастіше використовують декілька класифікацій, в основі яких є наступні ознаки:

- агрегатний стан рухомої і нерухомої фаз;
- механізм взаємодії речовини з сорбентом;
- техніка виконання аналізу (спосіб оформлення процесу);
- спосіб хроматографії (спосіб просування речовини через колонку);
- мета хроматографії.

Залежно від **агрегатного стану фаз** розрізняють *газову* хроматографію (рухома фаза – газ або пара) і *рідинну* хроматографію (рухома фаза – рідина).

За **механізмом взаємодії** речовини з сорбентом розрізняють наступні види хроматографії (таблиця 12.2): *адсорбційна, розподільча, йонообмінна, осадова, окисно-відновна, комплексоутворювальна і ін.*

Залежно від **способу оформлення процесу** розрізняють *колонкову і площинну* хроматографію. В *колонковій* хроматографії процес розділення ведуть в *колонках, заповнених сорбентом*. *Площинна* хроматографія включає два різновиди: хроматографію *на папері* (поділ проводиться на спеціальному папері) і *тонкошарову* хроматографію (на пластинках з тонким шаром сорбенту).

У якісному аналізі для розділення та виявлення катіонів та аніонів використовують як площинну хроматографію (паперову та тонкошарову), так і йонний обмін у колонках. Паперова і тонкошарова хроматографії відрізняються простотою, експресивністю, наочністю розділення, простотою виявлення хроматографічних зон, можливістю аналізувати невеликі кількості речовин. Колонкова хроматографія – найбільш поширена.

Залежно від **способу хроматографування** розрізняють наступні види хроматографії:

- *елюентна* (проявна) хроматографія;
- *витискувальна* хроматографія;
- *фронтальна* хроматографія.

Частіше за все використовується спосіб проявної хроматографії. Він полягає в тому, що в безперервний потік рухомої фази (елюента) вводять суміш речовин, які сорбуються краще елюента. У міру руху елюента через колонку з сорбованими речовинами вони переміщуються уздовж шару сорбенту з різною швидкістю і, нарешті, виходять з неї окремими зонами, розділеними елюентом.

За **метою проведення** хроматографічного процесу розрізняють:

- *аналітичну хроматографію* – якісний і кількісний аналіз;
- *препаративну хроматографію* – для одержання речовин в чистому вигляді, для концентрування і виділення мікродомішок;

– промислову (виробничу) хроматографію – для автоматичного керування процесом (при цьому цільовий продукт з колонки надходить в датчик).

Таблиця 12.2 – Класифікація хроматографії за агрегатним станом і механізмом взаємодії

Вид хроматографії	Нерухома фаза	Рухома фаза	Механізм розділення
Газова: газоадсорбційна газорідинна	тверде тіло рідинна на носії	газ газ	адсорбція розподілення (розчинення)
Рідинна: твердорідинна рідкорідинна йонобмінна осадова	тверде тіло рідинна на носії тверде тіло тверде тіло	рідина рідина рідина рідина	адсорбція розподілення обмін йонів утворення малорозчинних сполук
комплексоутворювальна	рідинна на носії	рідина	утворення комплексних сполук
окисно-відновна	тверда	рідка	реакції окиснення- відновлення

Види хроматографій залежно від агрегатного стану фаз

➤ Газова хроматографія

Рухомою фазою в газовій хроматографії є *газ-носій* (водень, гелій, аргон, азот), до якого додають газоподібну або пароподібну суміш речовин, що підлягає аналізу. Нерухомою фазою може бути *нелетка рідина* (гліцерин, поліетиленгліколь), що наноситься на твердий інертний адсорбент (твердий носій), наприклад скло, тефлон, яким заповнюється колонка. Суміш газів подається в колонку під певним тиском. Рухаючись крізь колонку, компоненти суміші по-різному розподіляються між обома фазами.

Описаний різновид газової хроматографії носить назву *газорідинної* хроматографії, а прилад, на якому здійснюється аналіз суміші, називається газовим хроматографом. Принципова схема хроматографа представлена на рисунку 12.12.

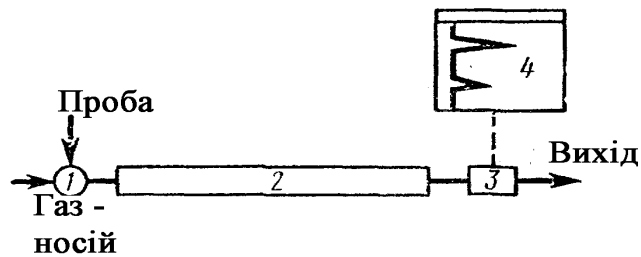


Рис. 12.12. Схема хроматографа:
1 – дозатор; 2 – детектор; 3 – приймач; 4 – реєстратор

Пристрій 1 – дозатор – використовують для введення в хроматографічну колонку газової, рідкої або твердої проби досліджуваної речовини. Пробу можна ввести або безпосередньо у потік газу-носія (наприклад, шприцом), або в обмежений об'єм, з якого вона транспортується газовим потоком у колонку 2, де і відбувається розділення.

Наявність компонентів в потоці газу-носія, що виходить з колонки, реєструється детектором. Сигнали детектора записуються у вигляді хроматограми автоматичним потенціометром 4. Кожному з компонентів суміші відповідає окремий пік на хроматограмі. Цікаво зазначити, що сучасні детектори дозволяють реєструвати навіть 10^{-12} г речовин.

За допомогою газорідинної хроматографії проводять якісний і кількісний аналіз практично будь-яких органічних сполук.

Якщо ж нерухомою фазою буде не рідина, а *твердий адсорбент* (силікагель, оксид алюмінію), то такий варіант газової хроматографії називають *газоадсорбційною* хроматографією.

Газову хроматографію застосовують для розділення сумішей летких термічностійких речовин з молекулярною масою нижче 300.

➤ Рідинна хроматографія

Щодо *рідинної* хроматографії, то у цьому випадку рухомою фазою є *рідина*, а нерухомою – *рідина* або *тверде тіло*. Серед різновидів рідинної хроматографії на особливу увагу заслуговує метод *високоєфективної рідинної хроматографії* (ВЕРХ), в якому рухомою фазою є спеціально підібрана суміш розчинників, що під високим тиском (біля 200 атмосфер) надходить до хроматографічної колонки.

Види хроматографій залежно від механізму взаємодії речовини з сорбентом

➤ Адсорбційна хроматографія

Полягає у розділенні сумішей речовин, заснованому на їх різній здатності до адсорбції на тому чи іншому адсорбенті (нерухомій фазі). Під час аналізу в результаті численних безперервних процесів «адсорбція-десорбція»

компоненти, що мають велику адсорбційну здатність по відношенню до адсорбенту, будуть пересуватися разом з рухомою фазою повільніше, ніж ті, що погано адсорбуються. Отже спостерігатиметься рух зон, кожна з яких переважно містить чисту речовину, вздовж шару адсорбенту.

У якості адсорбентів застосовують звичайно тонко подрібнені карбонат кальцію, крохмаль, алюмінію оксид, цукор, інουλін і інші речовини. Адсорбентом рівномірно заповнюють скляну трубку (колонку) і через неї фільтрують розчин, що містить кілька речовин, що розділяються. Оскільки речовини мають різну капілярну активність стосовно адсорбенту, то у верхній частині стовпчика накопичується найбільше капілярно активна речовина, у нижній – найменш капілярно активна.

При промиванні стовпчика яким-небудь розчинником адсорбовані речовини пересуваються вниз по стовпчику з визначеною швидкістю, утворюючи окремі зони, кожна з яких містить тільки одну складову частину аналізованої суміші. Фільтрат можна збирати окремо або, розділивши колонку на частини, з кожної виділяти адсорбовану речовину. З цією метою хроматографічні колонки іноді виготовляють розбірними, що складаються з ряду окремих добре пришліфованих один до одного кілець.

Як приклад на рисунку 12.13 зображена хроматограма хлорофілу, що вперше була отримана М.С. Цветом у результаті пропускання через хроматографічну колонку з адсорбентом петролейно-ефірного екстракту зі свіжих тканин зелених рослин і промивання стовпчика бензолом.

Аналіз компонентів, що виходять в певній послідовності з адсорбенту, здійснюється або за допомогою детекторів, як вже згадувалося під час розгляду принципу газової хроматографії, або шляхом відбору фракцій розчину (рисунок 12.14). Відібрані фракції аналізують відповідними методами (спектрофотометричним, рефрактометричним тощо).



Рис. 12.13. Хроматограма хлорофілу по М.С. Цвету

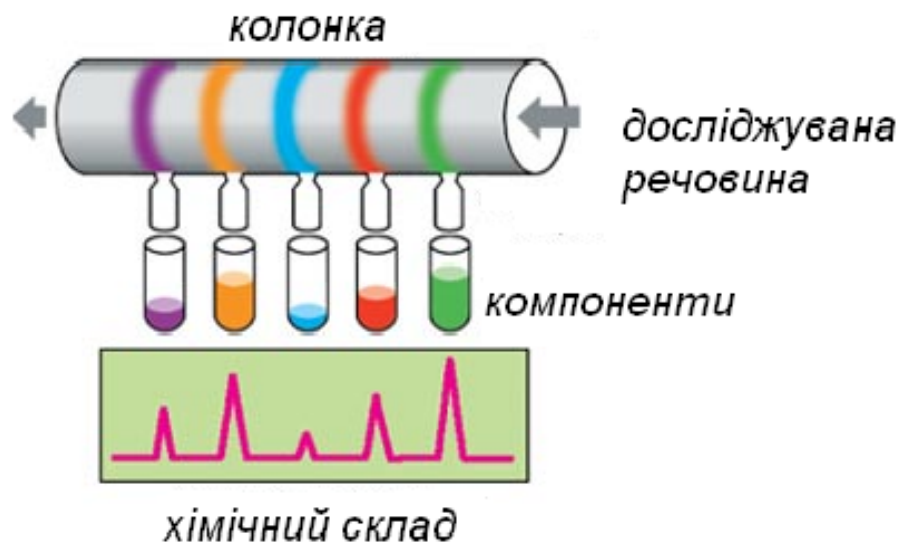


Рис. 12.14. Розділення досліджуваної речовини на компоненти шляхом адсорбційної хроматографії

➤ **Йонообмінна хроматографія**

Заснована на різній здатності йонів, що входять до суміші, яка аналізується, обмінюватися з йонами, що входять до складу йонообмінника (нерухома фаза). Як і при адсорбційній хроматографії, відбувається пошарове виділення йонів з розчину. Якщо в молекулярній адсорбційній хроматографії вимивання адсорбованих речовин роблять чистим розчинником, то в йонообмінній хроматографії застосовують розчини електролітів.

Йоніти або йонообмінники (нерухома фаза) – це тверді нерозчинні речовини, здатні обмінювати свої йони на йони зовнішнього середовища. За хімічним складом йоніти поділяються на йонообмінники мінерального і органічного походження.

З мінеральних йонітів найбільш часто використовують силікагель, пермутит, алюміній гідроксид тощо; з органічних – целюлозу, сульфовугілля і синтетичні високомолекулярні речовини – йонообмінні смоли.

Залежно від знака заряду йонів, які обмінюються, йонообмінні смоли поділяють на катіоніти і аніоніти. Існують також амфотерні йоніти – амфоліт, здатні одночасно обмінювати як катіони, так і аніони.

До катіоніту відносяться речовини, що виявляють властивості кислот. Вони являють собою продукти полімеризації стиролу або конденсації фенолу і його похідних з формальдегідом. В результаті спеціальної обробки до їх складу вводяться активні кислотні групи: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ та інші. Активні групи міцно пов'язані з органічним скелетом, вони не можуть переходити в розчин. Рухомими є тільки йони водню або катіони, які їх замінюють. Прикладом катіонітів є вітчизняні смоли КУ-2, СДВ -3, іноземні

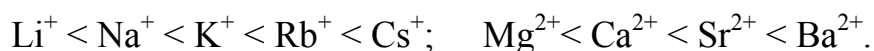
дауекс-50, амберліт IR-120 та ін. Хімічні формули катіонітів можна відобразити наступним чином: RН (катіоніт знаходиться в Н⁺-формі), R-Na (катіоніт – в Na⁺-формі).

Аніоніти – речовини, що виявляють властивості основ, здатні до обміну аніонів. Аніонообмінні смоли також отримують реакцією полімеризації або поліконденсації різних аміносполук, формальдегіду та ін. Основні властивості аніонітів визначаються наявністю амінних і іміногруп (-NH₂, =NH, ≡N), четвертинних амонієвих і піридинієвих угруповань. Широке застосування отримали аніоніти АН-1, АН-2Ф, амберліт. Їх хімічні формули можуть бути зображені як R-OH (аніоніт знаходиться в ОН⁻-формі), R-Cl (аніоніт – в Cl⁻-формі).

Йонообмінні смоли, що застосовуються в хімічному аналізі, повинні мати наступні властивості: бути хімічно стійкими в різних середовищах; механічно міцними в сухому і набряклому стані; мати значну поглинальну здатність; виявляти повну зворотність процесів обміну. Йонообмінна здатність залежить від рН середовища, концентрації розчину, який хроматографується, властивостей йонів, які поглинаються, і інших факторів.

Йонообмінники, що містять сильнокислотні або сильноосновні групи, вступають у реакції обміну з будь-якими однойменно зарядженими йонами розчину. Такі йонообмінники називаються універсальними.

При низьких концентраціях розчину на сильнокислотному катіоніті йони з однаковим зарядом сорбуються в такій послідовності:



Для йонів з різними за величиною зарядами сорбуємість збільшується зі збільшенням заряду: Na⁺ < Ca²⁺ < Al³⁺ < Th⁴⁺.

Користуючись цими рядами, можна передбачити, які катіони і в якій послідовності елююватимуться. Чим далі будуть перебувати один від одного йони у ряду селективності, тим легше і повніше вони будуть розділятися. Ряди спорідненості (селективності) встановлені і для аніонітів, наприклад для сильноосновного аніонообмінника сорбуємість аніонів збільшується в ряду:



Йонообмінний хроматографічний аналіз не вимагає складної апаратури і дозволяє розділяти і аналізувати суміші з близькими властивостями.

У якості колонок застосовують скляні трубки з краном унизу. Колонку заповнюють йонітом і звичайно промивають зверху, хоча є стовпчики і з висхідним струмом рідини. На рисунках 12.15 і 12.16 показані найбільш прості циліндричні хроматографічні стовпчики, що широко застосовуються в лабораторній практиці.

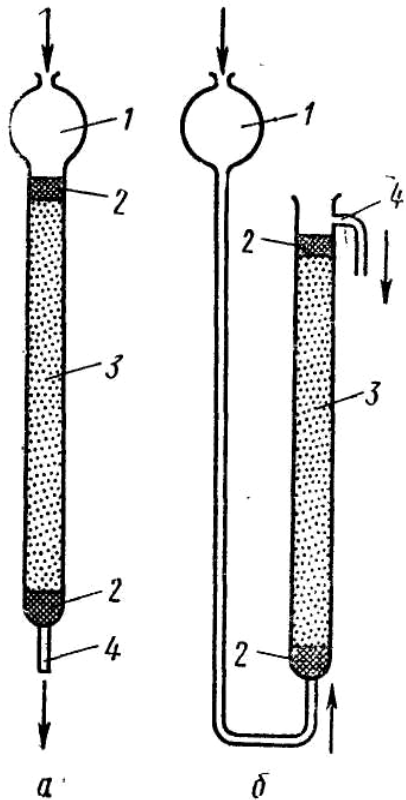


Рис. 12.15. Циліндричні хроматографічні іонообмінні колонки (а) – з низхідним струмом рідини; (б) – з висхідним струмом рідини:

1 – напірна посудина; 2 – скляна вата; 3 – сорбент; 4 – патрубок для виходу рідини

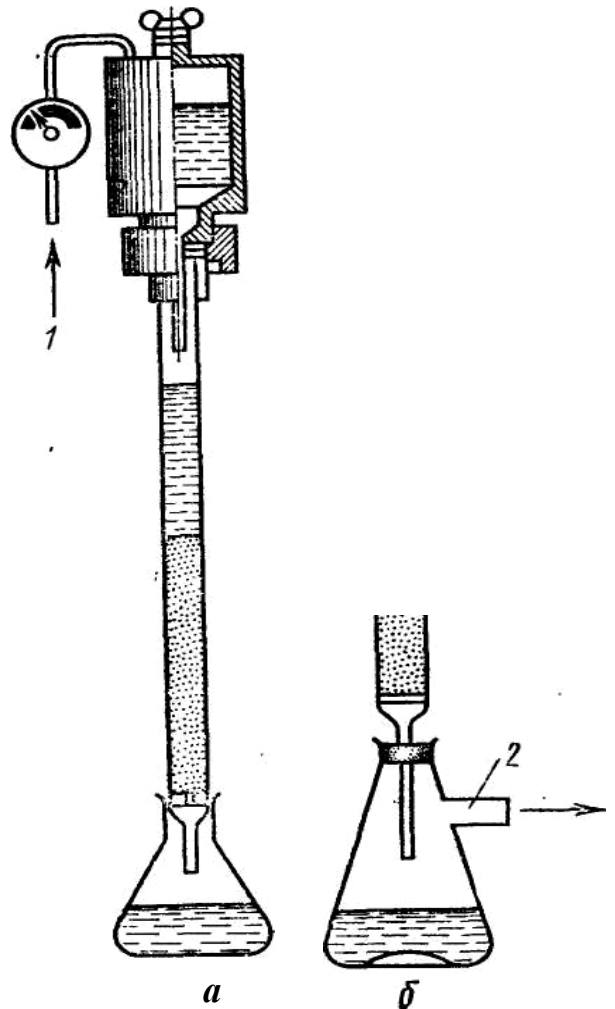
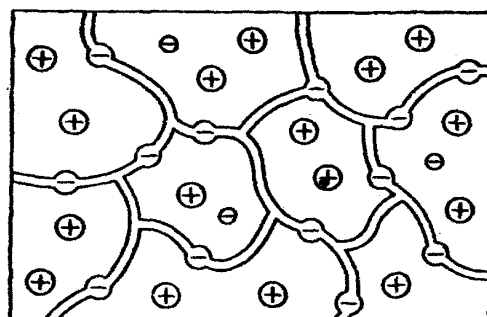


Рис. 12.16. Хроматографічні іонообмінні колонки, що працюють при підвищеному (а) і зниженому (б) тиску:

1 – працює від балона зі стиснутим газом, 2 – працює від вакуумного насоса



Матриця з фіксованими йонами \oplus – Противойони \ominus
 \ominus – Койони

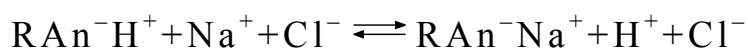
Рис. 12.17. Схематичне зображення структури синтетичної іонообмінної смоли

Серед йонітів найбільше практичне застосування одержали синтетичні йоніти, які отримують на основі синтетичних смол, що мають велику адсорбуючу здатність. Йонообмінні смоли є типовими гелями. Їхній каркас складається з полімерної вуглеводневої сітки, що має назву матриця, у якій фіксовані групи, що несуть заряд. У катіонітів це найчастіше групи $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^-$, $-\text{AsO}_3^-$, у аніонітів групи $-\text{NH}_3$, $=\text{NH}_2$, $=\text{N}^+$, $=\text{S}^+$. На рисунку 12.17 схематично показана структура синтетичної іонообмінної смоли. Заряд каркаса компенсується зарядом йонів протилежного знаку, так що в цілому йоніт електронейтральний. Ці йони, що компенсують заряд, називаються противойонами.

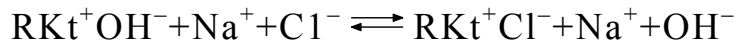
У порах йоніту містяться не тільки противойони, але і молекули розчинника й інші розчинені речовини, у числі яких можуть бути й йони того ж знаку, що і заряд каркаса. Такі йони називаються койони. Таким чином, вміст противойонів в йоніті визначається двома факторами – величиною заряду каркаса і вмістом койонів.

При зіткненні йоніту, що містить противойони одного виду, з розчином, у якому знаходяться йони іншого виду, відбувається іонообмінний процес, який можна представити у вигляді наступних реакцій:

катіонний обмін



аніонний обмін



де R – полімерний радикал, що утворює разом з йоногенною групою каркас йоніту, а An^- і Kt^+ – йоногенна група або фіксований йон, що обумовлює заряд каркаса.

Оскільки властивості йонітів у значній мірі залежать від природи противойонів, при характеристиці йоніту завжди вказують, який саме йон є противойоном. Так, якщо говорять, що катіоніт знаходиться у водневій формі (H^+ -формі), значить противойонами цього катіоніту є йони H^+ ; аналогічно, якщо говорять, що даний аніоніт знаходиться в хлоридній формі (Cl^- -формі), це значить, що противойонами в цьому аніоніті є хлорид-іони.

Сама матриця йоніту гідрофобна, але фіксовані йони гідрофільні, тому матриця має здатність до набрякання. Однак набрякання їх обмежене в міру того, що в полімерній молекулі каркаса є поперечні зв'язки. Синтетичні іонообмінні смоли є гелями поліелектролітів.

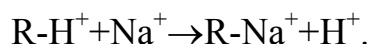
Властивості синтетичних йонітів цілком залежать від числа і типу фіксованих йонів, а також від будови матриці, точніше від кількості поперечних зв'язків у ній. Найважливішою умовою успішного розділення речовин за допомогою іонообмінної хроматографії є правильний вибір іонообмінника, його підготовка, а також визначення умов проведення аналізу, особливо розмірів стовпчика.

Йонний обмін в колонках використовують для відділення катіонів від аніонів у складних сумішах. Ця операція полегшує визначення як катіонів, так і аніонів, робить аналіз більш надійним, оскільки дозволяє виявляти аніони при відсутності важких металів, а катіони – при відсутності таких аніонів, як силікат, борат, фосфат та інших.

Йонообмінна хроматографія широко застосовується в агрохімічному аналізі. За її допомогою в лабораторних умовах одержують дистильовану воду високого ступеня чистоти, проводять поділ амінокислот, цукру, карбонових кислот. Її також використовують для вивчення явищ поглинання в ґрунтах, процесів харчування рослин і запасів живильних речовин, що знаходяться в ґрунті. Останнім часом в агрохімії знайшов велике застосування йонітний метод витягування з ґрунту засвоєної фосфорної кислоти і калію, а також інших живильних елементів.

Визначення вмісту йонів натрію методом йонообмінної хроматографії

Основою аналітичного визначення є обмінна реакція, яка відбувається при пропусканні розчину, що містить йони Na^+ , через катіоніт у H^+ формі (КУ-2):



У результаті йонообмінної реакції, розчин, який витікає із йонообмінної колонки (елюент), містить йони H^+ , кількість яких еквівалентна кількості йонів Na^+ . Концентрацію йонів H^+ в елюенті визначають методом кислотно-основного титрування.

Виконання роботи

Хроматографічну колонку, заповнену катіонітом КУ-2, промивають дистильованою водою, доки елюент не матиме рН близько 5. У мірній колбі на 100 см^3 готують розчин NaCl для аналізу. Орієнтовна концентрація NaCl – $0,1 \text{ моль/л}$. Градуєваною піпеткою відбирають $10\text{--}20 \text{ см}^3$ досліджуваного розчину і вводять його в хроматографічну колонку. Вихідний розчин збирають у колбу для титрування. Швидкість витікання розчину повинна бути близько 2 крапель за секунду. Після повного проходження розчину NaCl через катіоніт пропускають $2\text{--}3$ порції дистильованої води до слабко-кислої реакції вихідного розчину (рН перевіряють індикаторним папером), який теж збирають у колбу для титрування. Вміст цієї колби титрують робочим розчином натрій гідроксиду у присутності метилоранжу. За результатами титрування розраховують концентрацію і масу натрій хлориду у вихідному розчині.

Вміст йонів натрію розраховують за формулою:

$$m_{\text{Na}^+} = \frac{23 \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot 100}{V_a \cdot 1000}, \text{г}$$

де 23 – молярна маса Натрію, г/моль; $V(\text{NaOH})$ – об'єм титранта, см^3 ;

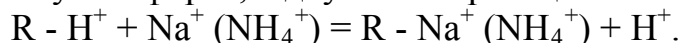
V_a – аліквота розчину NaCl , см^3 ;

C_{NaOH} – нормальна концентрація розчину NaOH , моль/л.

Після визначення катіоніт регенерують, тобто переводять у H^+ форму. Для цього через катіоніт пропускають 20–25 cm^3 розчину хлоридної кислоти, а потім промивають дистильованою водою.

Визначення методом іонообмінної хроматографії йонів Натрію і амонію при їх сумісному знаходженні

Під час пропускання розчину, що містить йони Натрію та амонію через катіоніт у H^+ - формі, відбувається реакція йонного обміну:



У результаті реакції розчин, який витікає із хроматографічної колонки, містить еквівалентну кількість йонів H^+ . Концентрацію йонів H^+ у цьому розчині можна встановити методом кислотно-основного титрування. При цьому слід мати на увазі те, що результат титрування відповідатиме вмісту обох катіонів – Na^+ і NH_4^+ .

Вміст йонів NH_4^+ визначають в окремій пробі формальдегідним методом, в основі якого хімічна взаємодія:



За рівнянням реакції кількість йонів амонію еквівалентна кількості утворених йонів Гідрогену. Утворену кислоту титрують розчином натрій гідроксиду у присутності фенолфталеїну. Реакція йонів амонію з формальдегідом зворотна, але у лужному середовищі йде до кінця.

Виконання роботи

Через хроматографічну колонку, яка заповнена катіонітом КУ-2 у H^+ - формі, пропускають дистильовану воду, поки елюент не матиме рН близько 5. У мірній колбі на 100 cm^3 готують розчин для визначення йонів Натрію та амонію з концентрацією до 0,1 моль/л. У хроматографічну колонку вносять аліквоту досліджуваного розчину об'ємом 25 cm^3 . Вихідний розчин, швидкість витікання якого повинна бути близько 2 $\text{cm}^3/\text{хв}$, збирають у колбу для титрування. Катіоніт промивають декілька разів дистильованою водою порціями 3–5 cm^3 , яку теж збирають у колбу для титрування. Одержаний розчин титрують робочим розчином NaOH у присутності метилоранжу.

Для визначення амонію у конічну колбу відбирають аліквоту досліджуваного розчину, доливають 5 cm^3 формальдегіду і через 2 хв. – 2–3 краплі фенолфталеїну. Розчин титрують робочим розчином NaOH до слабко-рожевого забарвлення. Формальдегід може містити продукт окиснення – мурашину (метанову) кислоту. Для визначення її вмісту формальдегід також титрують розчином NaOH за тих же умов. За результатом титрування вносять поправку у розрахунки вмісту йонів амонію.

Вміст йонів натрію та амонію розраховують за формулами:

$$C_{\text{Na}^+} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{NaOH}}}{V_a \cdot 1000}, \text{г} / \text{cm}^3$$

$$C_{NH_4^+} = \frac{(V_2) \cdot C_{NaOH} \cdot M_{NH_4^+}}{V_a \cdot 1000}, \text{ г / см}^3$$

де V_1 – об'єм розчину NaOH, витрачений на титрування досліджуваного розчину, см^3 ;

V_2 – об'єм розчину NaOH, витрачений на титрування досліджуваного розчину з формальдегідом, см^3 ;

V_a – об'єм аліквоти, см^3 .

Після закінчення визначення катіоніт регенерують, промиваючи його 25 см^3 розчину хлоридної кислоти і дистильованою водою.

➤ Розподільча хроматографія

В основу розподільчої хроматографії, за відкриття якої американські вчені А. Дж. П. Мартин та Р. Л. М. Сінг в 1952 році одержали Нобелівську премію, покладена властивість речовин розподілятися між нерухомою фазою (рідина) та рухомою (газ чи рідина) у відповідності до їх **коефіцієнтів розподілу**.

Нерухома фаза може бути зафіксованою на хроматографічному папері (паперова хроматографія), на тонкому шарі адсорбенту (тонкошарова хроматографія) або може бути диспергованою в об'ємі твердого носія (колонкова хроматографія).

Теоретичною основою розподільчої хроматографії є закон розподілу Нернста, згідно з яким при сталій температурі співвідношення концентрацій речовин, що розподіляються між двома рідинами, які не змішуються між собою, є величиною сталою.

З зазначених вище варіантів рідинно-рідинної розподільчої хроматографії найбільше поширення одержала **паперова**. Носієм для нерухомого розчинника (наприклад, води) у паперовій хроматографії є фільтрувальний папір спеціального виготовлення. Рухомою фазою виступає якийсь органічний розчинник. Останній, протікаючи через ділянку паперу, що містить речовину, яка досліджується, частково її розчиняє і несе із собою. Досягнувши ділянки паперу, яка не містить цю речовину, розчинник віддає певну частину її водній фазі. Наступні порції рухомої рідини (розчинника) повинні розчиняти залишок досліджуваної речовини, переносити його ще далі і теж передавати водній фазі. Переходячи то до органічного рухомого розчинника, то до водної фази, досліджувана речовина переміщується разом з потоком рідини.

В розподільчій хроматографії **коефіцієнт розподілу** позначається як R_f . У варіанті паперової хроматографії для визначення R_f , насамперед, вимірюють відстань від лінії старту (місце нанесення речовини на папір) до центра плями на хроматограмі, що відповідає цій речовині. Вимірюють також відстань від лінії старту до лінії фінішу (фронт розчинника). *Відношення шляху, пройденого речовиною, до шляху, пройденого розчинником, і буде коефіцієнтом розподілу*

R_f (називають також рухливістю) даної речовини між рухомою та нерухомою фазами. Отже, R_f є якісною характеристикою речовини.

$$R_f = \frac{x}{x_f}$$

де x – шлях, пройдений тим або іншим компонентом суміші, що розділяється, від свого початкового положення, x_f – шлях, пройдений фронтом розчинника від того ж положення (рисунок 12.18). Величина R_f легко може бути визначена на підставі експериментальних даних, так як x і x_f отримують безпосереднім вимірюванням на хроматограмі.

Порівняння одержаних експериментальним шляхом коефіцієнтів розподілу з довідниковими надає змогу ідентифікувати речовини, що входять до складу суміші.

➤ **Осадова хроматографія**

Осадова хроматографія заснована на різниці у розчинності осадів, що утворюються у результаті хімічної взаємодії компонентів суміші з речовиною нерухомої фази. Для цього суміш пропускається через носій, що просочений осаджувачем.

Поділ і виявлення катіонів III аналітичної групи способом осадкової хроматографії

Поділ суміші катіонів III аналітичної групи (Hg_2^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+}) та їх ідентифікація проводиться на фільтрувальному папері, просоченому розчином йодиду калію, при взаємодії з яким вони утворюють пофарбовані осадки.

Папір готується безпосередньо перед виконанням аналізу.

Реактиви та обладнання:

Аргентум нітрат, $\text{C}(\text{AgNO}_3) = 0,25$ моль/дм³;

Гідраргірум (I) нітрат, $\text{C}(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) = 0,25$ моль/ дм³;

Плюмбум (II) нітрат, $\text{C}(1/2 \text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,25$ моль/ дм³;

Калій йодид, 5%-ий водний розчин;

Натрій гідроксид, $\text{C}(\text{NaOH}) = 0,5$ моль/ дм³;

Фільтрувальний папір (синя стрічка).

Підготовка до хроматографування паперу

Фільтрувальний папір (синя стрічка) просочують 5% розчином йодиду калію, занурюючи його на 3–5 хв. у даний розчин. Висушують папір на повітрі. Сухий папір розрізають на квадрати розміром 4 × 4 см.

Отримання осадкової хроматограми

У центр паперового квадрату наносять капіляром досліджуваній розчин. Після вбирання першої краплі наносять другу і дають їй увібратися. Отриману хроматограму промивають 2–3 краплями дистильованої води, вносячи кожен наступну краплю після вбирання попередньої. Промивання повторюють до тих

пір, поки розмір зони не збільшиться у два-три рази. При промиванні хроматограми чергування зон не порушується, збільшується лише ширина кожної зони і межі їх стають більш виразними. Хроматограму підсушують і виявляють, проводячи пензликом, змоченої 0,05 н. розчином NaOH від центру до периферії.

Первинна хроматограма катіонів III аналітичної групи має вигляд: у центрі – темно-зелена пляма (це зона Hg_2J_2), оточена помаранчевим кольором при наявності HgJ_2 , за нею йде світло-жовта зона (це AgJ) і потім яскраво-жовта зона (PbJ_2), що відповідає розчинності зазначених сполук. Аналізуючи первинну хроматограму, можна тільки визначити присутність катіонів Hg_2^{2+} і Pb^{2+} , так як світло-жовта зона AgJ маскується яскраво-жовтою – PbJ_2 . Для виявлення Ag^+ первинну хроматограму проявляють 0,05н. розчином NaOH. При цьому йодид свинцю PbJ_2 розчиняється в NaOH з утворенням безбарвного плюмбіта натрію Na_2PbO_2 , на хроматограмі залишається світло-жовте кільце AgJ . При надлишку луку воно поступово чорніє, так як утворюється оксид срібла – Ag_2O .

Всі ці операції займають 10–15 хв. Тому отримання осадової хроматограми на папері можна використовувати для перевірки правильності результатів якісного аналізу катіонів II аналітичної групи (кисотно-основна класифікація).

Види хроматографій залежно від способу оформлення процесу

➤ Паперова хроматографія як метод розділення і ідентифікації йонів

Техніка паперової хроматографії не складна. Хроматографування звичайно проводять у герметично закритих посудинах або камерах, де підтримується насичена парами нерухомого розчинника атмосфера. Це запобігає випаровуванню розчинника з фільтрувального паперу. Крапля досліджуваного розчину наноситься на деякій відстані від краю паперової смуги. Рухливий розчинник наливають у ванночку, куди опускають кінець паперової смуги. Папір закріплюють так, щоб він вільно провисав. Посудину, в якій відбувається хроматографування, щільно закривають і поміщають у термостат на увесь час досвіду. Коливання температури протягом усього досвіду не повинні перевищувати $\pm 1,5^\circ \text{C}$.

Під дією капілярних сил рухома рідина пересувається на папері і розділяє складові частини досліджуваної суміші на окремі зони, які при різному R_f речовин пересуваються по шару паперу з неоднаковими швидкостями. Дослід вважають закінченим, коли фронт рухомої рідини досягне протилежного краю смуги паперу. Після цього папір виймають із посудини, висушують і проявляють обприскуванням відповідним розчином, що дає зафарбовані сполуки з компонентами суміші, яка розділяється. При одночасному хроматографуванні ряду розчинів беруть більш широку смугу папера й уздовж

її краю на так звану стартову лінію наносять краплі досліджуваних розчинів з інтервалами в 2–3 см.

Залежно від напрямку руху розчинника розрізняють:

- *низхідну* паперову хроматографію – потік рухається зверху вниз (рисунок 12.18 та 12.19);
- *висхідну* паперову хроматографію – потік рухається знизу вгору;
- *радіальну* паперову хроматографію – рух починається з плями (місця нанесення краплі).

У перших двох випадках компоненти суміші після хроматографування розташовуються у вигляді окремих плям; в останньому випадку – у вигляді концентричних кілець.

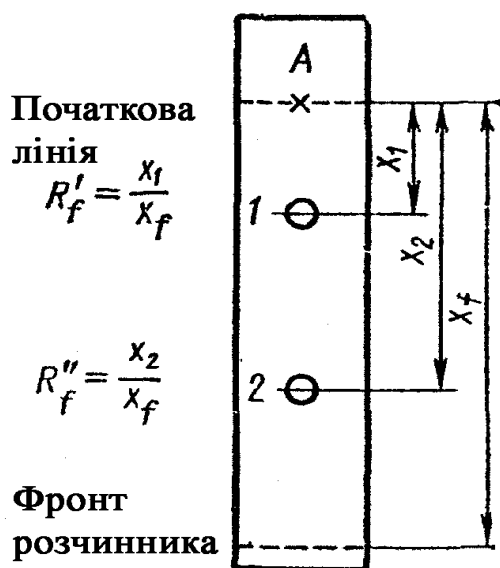


Рис. 12.18. Схема визначення R_f компонентів суміші за результатами низхідної хроматографії на папері: x_1 , x_2 , x_f – шлях, пройдений відповідно першим і другим компонентами суміші і розчинником

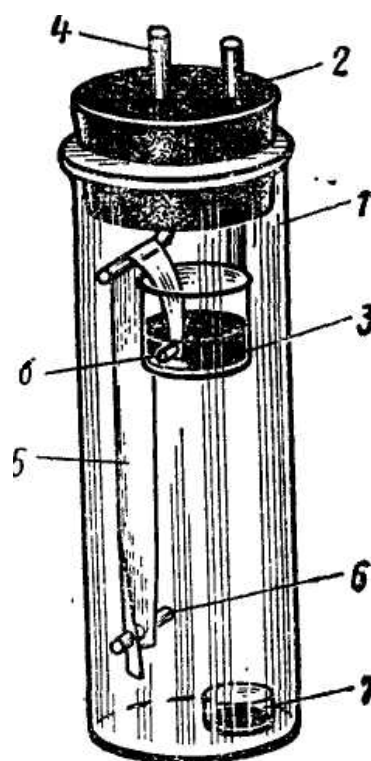


Рис. 12.19. Камера для одержання низхідної хроматограми:
1 – циліндр; 2 – коркова пробка;
3 – склянка з рухомим розчинником;
4 – Г-подібна скляна паличка;
5 – смужка паперу; 6 – вантаж;
7 – бюкс із нерухомим розчинником

Зазвичай коефіцієнт рухливості лежить в межах $R_f = 0-1$. Оптимальне значення становить 0,3–0,7. Умови хроматографування підбираються так, щоб величина R_f відрізнялася від нуля і одиниці. Для відтворюваності і строго постійних умов хроматографування $R_f = \text{const}$. Розділення речовин практично можливо, якщо:

$$R_{f(1)} - R_{f(2)} \geq 0,1$$

На рухливість речовини в умовах хроматографії на папері впливає не тільки коефіцієнт розподілу, але і взаємодія їх з волокнами паперу, характеристика паперу і умова проведення експерименту.

Якщо за допомогою одного розчинника розділити складну суміш не вдається, можна послідовно застосовувати два розчинники, що мають різні коефіцієнти розподілу. Таку хроматограму називають двовимірною.

Для одержання двовимірної хроматограми застосовують квадратні аркуші паперу. Краплю досліджуваного розчину спочатку наносять на папір у її лівому куті (рисунок 12.20, а), а потім пляму висушують. Далі край паперу знизу опускають в один з розчинників і хроматографують за висхідним методом. Як тільки фронт розчинника досягне верхнього краю паперу, хроматографування припиняють, папір висушують і повертають на 90° (рисунок 12.19, б). У такому положенні папір поміщають в іншу посудину для хроматографування, опускають її нижній край у другий розчинник і хроматографують за висхідним методом, як і у першому випадку. Після висушування хроматограми її проявляють заздалегідь обраною речовиною (рисунок 12.20, в).

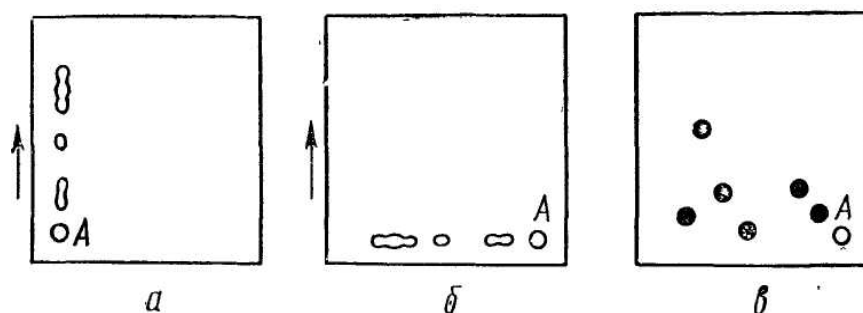


Рис. 12.20. Схема одержання двовимірної хроматограми (А – місце нанесення досліджуваного розчину).

Стрілкою позначений напрямок руху фронту рухливої фази:

- а – хроматограма, отримана після хроматографування першим розчинником, на ній суміш, що складається із шести компонентів, не розділилася;*
- б – та ж хроматограма перед опусканням паперу в другий розчинник;*
- в – хроматограма, отримана після хроматографування в другому розчиннику і проявки – суміш розділилася.*

Іноді паперову хроматографію поєднують з електрофорезом: на суміш одночасно або послідовно зі звичайною хроматографією діють електричним полем постійного струму. Такий вид хроматографії одержав назву електрофоретичної хроматографії. Він більш складний, широко застосовується для поділу різних білків і їм подібних сполук.

Крім якісного виявлення речовин на хроматограмах, метод паперової хроматографії може бути використаний і для кількісних визначень. Існують дві групи методів кількісного паперового хроматографічного аналізу: методи, засновані на вимиванні аналізованих речовин, і методи, що не вимагають видалення аналізованих речовин.

Сутність першої групи методів полягає в тім, що плями аналізованих речовин вирізують із хроматограми й екстрагують речовину з паперу, а потім уже в екстракті визначають концентрацію її одним із доступних способів. У другій групі методів концентрацію речовини визначають за інтенсивністю фарбування плями. Цей вимір проводять за допомогою спеціальних фотометричних приладів – денситометрів. Концентрація речовини в плямі (і в досліджуваному розчині) і інтенсивність фарбування плями пов'язані між собою лінійно.

Методи паперової хроматографії у даний час ввійшли у практику перевірки якості і складу харчових і агрохімічних лабораторій. З їх допомогою визначають амінокислотний склад біологічних об'єктів. Білки, цукор, карбонові кислоти, антибіотики, гормони, каротиноїди, алкалоїди й інші важливі для рослин і тварин речовини можуть бути визначені за допомогою цих методів.

Метод паперової хроматографії характеризується високою чутливістю (можна визначити 10–20 мкг речовини з точністю 5–7%).

Недоліками методу є:

- можливість працювати тільки з малими кількостями речовини, так як при великих кількостях її плями на хроматограмі виходять розпливчастими і з розтягнутими «Хвостами»;
- у порівнянні з тонкошаровою хроматографією, поділ відбувається повільніше, шар сорбенту нестійкий до агресивних реактивів.

➤ **Тонкошарова хроматографія**

Вперше цей метод застосували російські вчені Н. А. Ізмайлов і М. С. Шрайбер у 1938 році для поділу алкалоїдів. Пізніше було показано, що метод можна застосовувати і для розділення неорганічних йонів. Великий внесок у розробку методу вніс німецький учений Е. Шталь.

У методі тонкошарової хроматографії (ТШХ) тверда фаза (силікагель, оксид алюмінію, целюлоза, кизельгур, гіпс) наноситься на пластину з алюмінієвої фольги, скла, поліефірної плівки. Аналізована рідка проба наноситься на лінію старту (2–3 см від краю пластинки). Пластинку занурюють в рухому фазу – розчинник. Розчинник під дією капілярних сил рухається вздовж шару сорбенту і з різною швидкістю переносить компоненти суміші, розділяючи їх.

Спільні компоненти на платівці утворюють окремі зони (плями), положення яких на хроматограмі характеризується величиною R_f . Вибір розчинника визначається властивостями аналізованих речовин і природою сорбенту. Найчастіше застосовують такі розчинники: петролейний етер, бензол, ацетон, етиловий спирт та інші спирти, діетиловий етер, етилацетат, вода.

Використовуються також суміші з декількох розчинників. Наприклад, при хроматографуванні амінокислот використовують суміш *n*-бутанолу з оцтовою кислотою і водою. При аналізі неорганічних йонів як розчинники використовують буферні розчини, що створюють постійне значення рН.

У тонкошаровій хроматографії використовують висхідний (рисунок 12.21), низхідний і горизонтальний спосіб отримання хроматограм.

На пластинку з тонким шаром адсорбенту (нерухома фаза) на певному місті (“стартова лінія”) наносять проби речовин і їх сумішей. Потім пластинку нижче стартової лінії занурюють у неполярний леткий розчинник (рухома фаза), склянку закривають скляною пластиною (рисунок 12.21). Розчинник повинен бути неполярним для того, щоб зменшити розмив плями у точці нанесення зразка. Він також повинен бути з низькою температурою кипіння, щоб до початку проявлення розчинник швидко випаровувався. У міру пересування розчинника по пластинці відбувається багаторазовий процес адсорбції і десорбції досліджуваних речовин, внаслідок чого вони розділяються. Відмітивши межу підйому розчинника (лінію фронту), пластинку висушують і проводять операцію з визначення досліджуваних речовин.

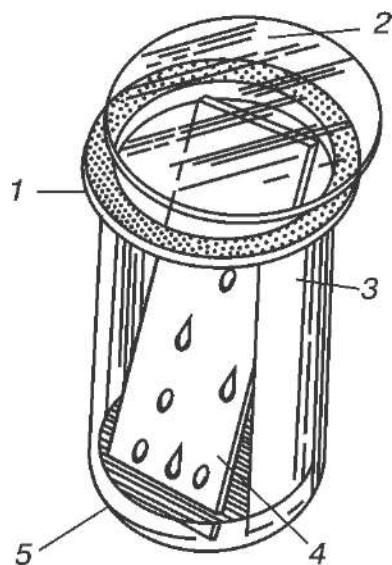


Рис. 12.21. Камера для тонкошарової хроматографії на закріпленому шарі адсорбенту:

1 – склянка з плоским шліфом (діаметр – 60 мм, висота – 75 мм); 2 – кришка до склянки з плоским шліфом; 3 – пластинка з тонким шаром адсорбенту; 4 – хроматографічна пластинка; 5 – елюент на відстані 10 – 20 мм

Після закінчення хроматографування безбарвні зони на хроматограмі проявляють хімічним або фізичним способом. При хімічному способі пластинку обприскують розчином реактиву, який з компонентом суміші утворює забарвлену сполуку. Фізичний спосіб прояву заснований на здатності деяких речовин флюоресциувати під дією ультрафіолетового випромінювання.

Для якісної ідентифікації речовин найбільш надійним способом є метод свідків, коли на стартову лінію поруч з пробою наносять індивідуальні речовини, відповідні тим, які очікують виявити в суміші. Збіг R_f компонента проби і свідка є підставою для ототожнення речовин.

Кількісне визначення вмісту компонентів у пробі здійснюють двома способами: спеціальними приладами (хроматографами) або після видалення речовини з пластини.

Найбільш точним є метод, коли речовина, яка визначається, після поділу видаляється з пластинки (зазвичай механічним шляхом), а потім її визначають методом кількісного аналізу.

Для визначення кількості речовини безпосередньо на пластинці використовують фотометричний метод кількісного детектування за допомогою спектроденситометра.

Спектроденситометр визначає вміст речовини у плямі шляхом вимірювання інтенсивності відбитого світла: білий шар сорбенту відбиває практично весь світ, а пляма поглинає частину світлового потоку.

Більш простим методом визначення кількості речовини у плямі є вимірювання її площі (за допомогою міліметрової кальки). За заздалегідь побудованим градувальним графіком залежності площі плями від маси речовини знаходять кількість адсорбованої у плямі аналізованої речовини. При вмісті речовини у межах від 1 до 80 мкг залежність площі плями від маси речовини носить лінійний характер.

Варто зазначити застосування хроматографії з метою діагностики. За допомогою цього методу можна виявляти у біологічних рідинах різні мікрокомпоненти (навіть такі, які неможливо визначити ніякими іншими методами). Хроматограма метаболітів людського організму надає змогу встановити, яким саме мікроорганізмом викликане захворювання.

Переваги методу тонкошарової хроматографії, як достатньо простого у технічному відношенні і разом з тим дуже чутливого методу експрес-аналізу вмісту речовин у біологічних рідинах, дозволяють не тільки здійснювати швидко діагностику при гострих хімічних отруєннях, але й контролювати процес детоксикації організму. Застосування хроматографії дозволяє практично миттєво визначити вміст у крові алкоголю, наркотиків, летких речовин, що викликають токсикоманію. Цей метод використовується також і для допінг-контролю (виявлення стимулюючих речовин в організмі спортсменів).

Інші види хроматографії

Розділення сумішей компонентів за допомогою *гель-проникної*, або, як її інакше називають, *молекулярно-ситової* хроматографії засноване на різній здатності речовин проникати у пори геля, що виконує роль нерухомої фази. Гель в цьому випадку працює як молекулярне сито, пропускаючи (утримуючи) лише ті молекули, які за своїм розміром та формою здатні дифундувати у його пори. Молекули малого розміру здатні проникати у гель глибше та затримуватися там довше, ніж великі молекули.

В основу *афінної (біоспецифічної) хроматографії* покладена властивість певних сполук "впізнавати" у суміші лише "свої" речовини і взаємодіяти з ними. Так, нерухомою фазою може бути субстрат, і тоді він "впізнає" свій фермент. І навпаки – фермент як нерухома фаза буде вишукувати у суміші компонентів саме "свій" субстрат. Аналогічним чином антиген "пізнає" антитіло, а гормон – "свій" рецептор.

При *термохроматографії* розділення суміші речовин відбувається за рахунок зміни їх здатності до адсорбції при зміні температури.

Контрольні питання

1. На чому ґрунтуються потенціометричний методи аналізу?
2. Який електрод називають індикаторним і який електродом порівняння?
3. У чому сутність потенціометричного визначення рН розчину?
4. Наведіть приклади індикаторних електродів.
5. Які вимоги пред'являють до реакцій, які застосовують у потенціометричному титруванні?
6. Запишіть рівняння, яке встановлює залежність величини електродного потенціалу від активності йонів.
7. У яких координатах будують і який вигляд мають криві потенціометричного титрування?
8. Наведіть обґрунтовані чинники впливу на точність визначення методом потенціометричного титрування.
9. У чому полягають переваги потенціометричного титрування порівняно з класичним титруванням?
10. Які процеси протікають при електрогравіметричному аналізі?
11. Який порядок виділення металів при електролізі розчину, що містить катіони декількох металів?
12. Що називається коефіцієнтом пропускання і оптичною щільністю?
13. Яким рівнянням виражається основний закон світлопоглинання Бугера - Ламберта - Бера?
14. Які фактори можуть привести до порушення лінійної залежності оптичної щільності від концентрації розчину?
15. Які фактори необхідно враховувати при виборі товщини шару світлопоглинача (кювети)?
16. У чому сутність методу градуювального графіка і які його особливості?
17. Дайте коротку характеристику основним прийомам фотометричних визначень методом градуювального графіка, методом добавок, методом порівняння.
18. Як вибрати довжину хвилі випромінювання (світлофільтр) для фотоколориметричних визначень?
19. У чому сутність методів хроматографії?
20. Сорбенти та розчинники, які найбільш часто застосовуються в хроматографії.
21. Сутність методу йонообмінної хроматографії?
22. Які речовини можуть використовуватись як йонообмінники? Які властивості мають йонообмінники?
23. Де має застосування йонообмінна хроматографія?
24. Сутність методу осадової хроматографії та її види.
25. Яка властивість речовин, що розділяють, характеризується показником R_f ? У чому його фізичний зміст?

СЛОВНИК ТЕРМІНІВ ТА ВИЗНАЧЕНЬ

Аліквота – точно відміряна кратна частина зразка (об'єму розчину), яка відібрана для аналізу і, яка зберігає властивості основного зразка.

Аміачно-фосфатна класифікація катіонів – ґрунтується на використанні різної розчинності фосфатів металів у воді, кислотах, лугах та водному розчині амоніаку.

Аналітична проба – проба, яку відбирають від лабораторної проби для проведення одиничного визначення.

Аналітичні або якісні реакції – реакції, які супроводжуються зовнішніми ознаками (колір, виділення газу, утворення осаду).

Берлінська лазур – калій ферум(III) гексаціаноферат(II) ($KFe[Fe(CN)_6]$).

Бюкс – маленькі склянки з пришліфованою скляною кришкою, призначені для зважування твердих і рідких гігроскопічних речовин, висушування речовин у сушильній шафі.

Бюретка – скляна градуйована трубка, нижній кінець якої звужений і має скляний кран з піпеткою або з'єднаний з піпеткою за допомогою гумової трубки, використовується для титрування.

Вибіркові або селективні реакції – реакції, які дають однаковий аналітичний ефект з декількома йонами.

Випадкова похибка аналізу – називається похибка, що змінюється (приймає деяке значення) у кожному відліку із серії вимірювання і в однаковій мірі може бути як позитивною, так і негативною.

Вихідні речовини – хімічні сполуки, які придатні для приготування розчинів шляхом безпосереднього зважування потрібної кількості необхідної речовини і розчинення взятої наважки в певному об'ємі розчинника.

Відкриваємий мінімум – найменша кількість речовини або йонів, яку можна виявити за допомогою тієї чи іншої реакції за певних умов.

Вольтамперметричний метод аналізу – метод заснований на використанні явища поляризації мікроелектроду, отриманні та інтерпретації вольт-амперних (поляризаційних) кривих, що відображають залежність сили струму від прикладеної напруги.

Гравіметричний аналіз – метод кількісного аналізу, який ґрунтується на обчисленні результатів зважування продукту реакції.

Гравіметрична форма – сполука, за масою якої оцінюють кількість визначуваного компонента у гравіметричному аналізі.

Граничне розведення – найменша концентрація речовини або йону в розчині, при якій їх ще можна виявити даною реакцією.

Декантація – зливання розчину над осадом в іншу пробірку, не каламутячи осад.

Дробний метод якісного аналізу – метод якісного хімічного аналізу, у якому кожний йон виявляють певними характерними реакціями в присутності всіх інших йонів.

Еквівалентна електрична провідність (λ) – провідність розчину, який містить 1 моль еквіваленту речовини і перебуває між двома паралельними електродами, відстань між якими 1 см. Одиниця вимірювання – $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Ексикатор – товстостінна скляна посудина, яка закривається пришліфованою кришкою. В ексикаторах зберігають осадки й речовини, що вбирають вологу з атмосфери.

Екстракція – метод розділення суміші, заснований на перерозподілі речовин суміші між двома фазами, що між собою не змішуються, внаслідок різної розчинності речовин у цих фазах (одні речовини суміші переходять в одну фазу, інші – в другу).

Електрогравіметричний метод – фізико-хімічний метод аналізу, заснований на визначенні маси речовин, які виділяються на електродах при пропусканні постійного електричного струму, отриманого від зовнішнього джерела, через розплав або розчин.

Електронообмінні електроди – електроди на межах розділу фаз який протікають реакції з участю електронів.

Жовта кров'яна сіль – калій гексаціаноферат(II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
Зелень Рінмана – попіл зеленого забарвлення, одержаний після спалювання шматочка фільтрувального паперу, змоченого розчином цинку і кобальт (II) нітратів.

Індивідуальні або характерні реакції – якісні реакції, за допомогою яких можна визначити певний йон або речовину, відрізнити цей йон чи речовину від інших. **Індикатори** – це органічні барвники складної будови зі слабкими кислотними або основними властивостями, які змінюють своє забарвлення залежно від рН середовища.

Йодометрія – метод об'ємного аналізу, в основі якого лежить вимірювання кількості йоду, що витрачається на окиснення відновників або виділяється при взаємодії окисників з розчином калій йодиду.

Йони або йонообмінники – це тверді нерозчинні речовини, здатні обмінювати свої йони на йони зовнішнього середовища.

Кисотно-основна класифікація катіонів – ґрунтується на різній розчинності у воді хлоридів, сульфатів металів, а також на відмінності у властивості їхніх гідроксидів.

Кінцева точка титрування – момент титрування, коли спостерігається зовнішній ефект реакції між індикатором і робочим розчином реактиву (чи визначуваною речовиною).

Коефіцієнт розподілу – в хроматографії відношення шляху, пройденого речовиною, до шляху, пройденого розчинником.

Комплекси – складні органічні полідентатні ліганди, здатні утворювати з катіонами різних металів міцні й добре розчинні у воді внутрішньокомплексні сполуки, які називають хелатами.

Комплексометричне титрування – це метод кількісного визначення катіонів металів з використанням робочого титрованого розчину трилону Б.

Кондуктометричний метод – метод аналізу заснований на вимірюванні електропровідності аналізованого розчину.

Крива титрування – графічна залежність зміни концентрації визначуваної речовини від доданого об'єму робочого розчину реактиву.

Кулонометрія – електрохімічний метод аналізу, який заснований на вимірюванні кількості електрики (кулонів), витраченої на електроокиснення або відновлення аналізованої речовини.

Лабораторна або паспортна проба – проба, яку отримують після зменшення генеральної проби до маси, необхідної для проведення повністю всього аналізу.

Макроаналіз (макрометод) – аналіз, для якого використовується 0,1–1 г речовини.

Мембранні або йонообмінні (йоноселективні електроди) – електроди, на межі розділу фаз яких протікають йонообмінні реакції.

Металіндикатори – індикатори, які реагують на зміну концентрації йонів металу в розчині, подібно до того, як кислотно-основні індикатори вказують на зміну концентрації йонів Гідрогену.

Метод градуювального графіка – при використанні методу градуювального графіка готується серія стандартних розчинів з різними точно відомими концентраціями речовини. Потім будується графік залежності аналітичного сигналу (наприклад, оптичної щільності) від концентрації розчину. Потім готується досліджуваний розчин невідомої концентрації і отримується аналітичний сигнал для цього розчину. За побудованим градуювальним графіком визначають концентрацію досліджуваного розчину.

Метод добавок – різновид методу порівняння. Визначення концентрації розчину цим методом засновано на порівнянні, наприклад, оптичної щільності досліджуваного розчину і того ж розчину з добавкою відомої кількості визначуваної речовини. Метод добавок зазвичай застосовують для спрощення роботи, для усунення впливу сторонніх домішок, у ряді випадків, для оцінки правильності методики фотометричного визначення. Метод добавок у фотометрії вимагає обов'язкового дотримання основного закону світлопоглинання. При дотриманні основного закону світлопоглинання і постійної товщині шару, відношення оптичних щільностей досліджуваного розчину і досліджуваного розчину з добавкою буде дорівнювати відношенню їх концентрацій: $D_x/D_{x+a} = C_x/(C_x + C_a)$, де D_x – оптична щільність досліджуваного розчину; D_{x+a} – оптична щільність досліджуваного розчину з добавкою; C_x – невідома концентрація досліджуваної речовини в досліджуваному пофарбованому розчині; C_a – концентрація добавки в досліджуваному розчині.

Метод порівняння – метод порівняння оптичної щільності стандартного і досліджуваного забарвлених розчинів у фотометрії. Для визначення концентрації речовини беруть частину досліджуваного розчину, готують з неї забарвлений розчин для фотометрування і вимірюють його оптичну щільність. Потім аналогічно готують два-три стандартних пофарбованих розчини визначуваної речовини відомої концентрації і вимірюють їх оптичні щільності при тій же товщині шару (у тих же кюветах).

Значення концентрації досліджуваного розчину визначають з виразу:

$C_x = C_{ст} \cdot D_x / D_{ст}$, де D_x – оптична щільність досліджуваного розчину; $D_{ст}$ – оптична щільність стандартного пофарбованого розчину; C_x – невідома концентрація досліджуваної речовини в досліджуваному пофарбованому розчині; $C_{ст}$ – концентрація стандартного пофарбованого розчину визначуваної речовини. Метод порівняння застосовують при одноразових визначеннях.

Метод комплексометрії – заснований на реакціях комплексоутворення катіонів металів з особливими органічними реагентами комплексонами. **Мікроаналіз** (мікрометод) – аналіз, для якого використовується не більше 0,01 г речовини.

Напівмікроаналіз (напівмікрометод) – аналіз, для якого використовується 0,01–0,1 г речовини.

Оптичні методи аналізу – фізико-хімічні методи аналізу, засновані на вимірюванні ефектів взаємодії електромагнітного випромінювання оптичного діапазону з речовиною.

Осаджувана форма – речовина, у вигляді якої визначуваний компонент виділяється в осад у гравіметричному методі аналізу.

Первинна або генеральна проба – проба, яку відбирають для аналізу на першому етапі від великої маси матеріалу. **Перманганатометрія** – метод об'ємного аналізу, який ґрунтується на визначенні невідомої речовини шляхом титрування калій перманганатом. **Показник титрування індикатора (pT)** – від'ємний логарифм концентрації, при якій речовина, що застосовується для титрування або визначувана речовина, вступає в реакцію з індикатором. **Помилка титрування** – відношення кількості (концентрації) невідтитрованої частини речовини у кінцевій точці титрування до її загальної кількості (концентрації) на початку титрування. **Потенціометричний метод** – фізико-хімічний метод аналізу, заснований на вимірюванні електрорушійної сили (ЕРС) оборотного гальванічного елемента. **Представничість проби** – відповідність проби середньому складу матеріалу, який аналізують. **Реактив Чугаєва** – діацетилдіоксим.

Реакція «золотистого дощу» – утворення калій йодидом з йонами Pb^{2+} жовтого осаду плюмбум йодиду. **Реакція «срібного дзеркала»** – відновлення йонів Аргентуму до металічного срібла за наявності відновника, наприклад, формальдегіду. **Редоксиметрія** – методи об'ємного аналізу, який ґрунтуються на застосуванні реакцій окиснення-відновлення. **Робочий або титрований розчин (титрант)** – називається розчин реактиву відомої концентрації. **Розчини з установленим титром** – розчини, отримані з вихідних речовин. **Систематичний метод якісного аналізу** – метод якісного хімічного аналізу, при якому складну суміш йонів спочатку розділяють за допомогою групових

реактивів на кілька окремих груп, потім у межах кожної з цих груп виявляють окремі йони певними характерними реакціями.

Систематичні похибки аналізу – похибки, пов'язані з недоліками обладнання або методики, яка використовується.

Специфічні реакції – реакції, проведенню яких не заважають сторонні йони.

Сульфідна класифікація катіонів – ґрунтується на неоднаковій розчинності карбонатів і сульфідів металів у воді й кислотах.

Тигель – посуд, який використовують для прожарювання осадів на полум'ї газового пальника або у муфельній печі.

Титрант – див. робочий розчин.

Точка еквівалентності – момент, коли між речовиною, кількість якої визначають, та реагентом, за допомогою якого проводять визначення, досягається еквівалентне співвідношення.

Трилон Б – динатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти.

Турбулева синь – калій ферум(II) гексаціаноферат(III) ($KFe[Fe(CN)_6]$).

Ультрамикроаналіз – аналіз, для якого беруть дуже малу кількість речовини, а зовнішній ефект реакції спостерігають під мікроскопом.

Фіксанал – запаяна скляна ампула, яка містить точну наважку речовини (найчастіше 0,1 моль-еквівалент), застосовується для приготування розчинів з установленим титром.

Хроматографія – сучасний і високоефективний фізико-хімічний метод аналізу та розділення сумішей речовин, заснований на їх різному розподілі між двома фазами, одна з яких нерухома (тверде тіло або рідина), а інша – рухома (газ або рідина), яка при цьому фільтрується крізь нерухому. Тобто використовуються сорбційні процеси в динамічних умовах.

Хромова суміш – суміш, що отримують з калію або натрію дихромату (5–6 г) і концентрованої сульфатної кислоти (200 см³).

Червона кров'яна сіль – калій гексаціаноферат(III) $K_3[Fe(CN)_6]$.

Додатки

Додаток А

Таблиця А1 – Якісні реакції катіонів

Катіони Реактиви	I група			II група			III група		IV група			V група				VI група	
	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ag ⁺	Hg ₂ ²⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Zn ²⁺	Bi ³⁺	Fe ²⁺ Fe ³⁺	Mn ²⁺	Mg ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺
HCl	-	-	-	↓	↓	↓	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ SO ₄	-	-	-	↓	↓	↓	↓	↓	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NaOH _{налобст.}	-	-	-	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
NaOH _{надал.}	-	-	-	↓	↓	р-н	↓	↓	р-н	р-н	р-н	↓	↓	↓	↓	↓	↓
NH ₄ OH _{налобст.}	-	-	-	↓	↓	↓	-	-	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
NH ₄ OH _{надал.}	-	-	-	р-н	↓	↓	-	-	↓	↓	р-н	↓	↓	↓	↓	р-н	р-н
NH ₄ OH, NH ₄ Cl	-	-	-	-	↓	↓	-	-	↓	↓	-	↓	↓	-	-	-	-
Na ₂ CO ₃	-	-	-	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
(NH ₄) ₂ CO ₃ , NH ₄ OH	-	-	-	-	↓	↓	↓	↓	↓	↓	-	↓	↓	↓	-	↓	↓
NH ₄ Cl, Na ₂ HPO ₄	-	-	-	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Na ₂ HPO ₄ , NH ₄ OH, NH ₄ Cl	-	-	-	-	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	-	-
Na ₂ HPO ₄ , CH ₃ COOH	-	-	-	-	↓	↓	-	-	↓	-	-	↓	↓	-	-	-	-
K ₄ [Fe(CN) ₆]	-	-	-	-	↓	↓	↓	↓	-	-	↓	↓	↓	↓	-	↓	↓
K ₃ [Fe(CN) ₆]	-	-	-	↓	↓	↓	-	-	-	-	↓	↓	↓	↓	-	↓	↓
K ₂ CrO ₄	-	-	-	↓	↓	↓	↓	↓	-	↓	↓	↓	↓	-	-	↓	↓
KJ	-	-	-	↓	↓	↓	-	-	-	-	-	↓	-	-	-	↓	↓
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	-	-	-	↓	↓	↓	↓	↓	-	-	-	↓	-	-	-	↓	-
KH ₂ SbO ₄	↓	-	-	-	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	Г-3	↓	↓	↓	↓	↓
Na ₃ [Co(NO ₂) ₆]	-	↓	↓	↓	↓	↓	-	-	-	-	-	↓	-	-	-	-	-
Окислювачі	-	-	-	-	-	-	-	-	-	CrO ₂ ²⁺	-	-	Fe ²⁺ Fe ³⁺	Mn ²⁺ MnO ₂	-	-	-
SnCl ₂	-	-	-	↓	↓	↓	-	-	-	-	-	↓	Fe ²⁺ Fe ³⁺	-	-	-	↓
KCNS	-	-	-	↓	↓	-	-	-	-	-	-	↓	↓	-	-	↓	-
Алізарин (на папері)	-	-	-	-	-	-	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	-	-
Метали Al, Zn, Fe	-	-	-	↓	↓	↓	-	-	-	-	-	↓	-	-	-	↓	↓
Метали Cu	-	-	-	↓	↓	↓	-	-	-	-	-	↓	-	-	-	-	↓
Забарвлення полум'я	↓	↓	-	-	-	↓	↓	↓	-	-	-	↓	-	-	-	↓	-

Таблиця Б1 – Стандартні потенціали металічних і газових електродів
($T = 298\text{ K}$)

Електрод	Електродний процес	E° , В
1	2	3
Li^+ / Li	$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	- 3,045
K^+ / K	$\text{K}^+ + e = \text{K}$	- 2,925
$\text{Ba}^{2+} / \text{Ba}$	$\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba}$	- 2,906
$\text{Ca}^{2+} / \text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	- 2,866
$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	- 2,363
$\text{Al}^{3+} / \text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	- 1,662
$\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$	$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	- 1,180
$\text{Cr}^{2+} / \text{Cr}$	$\text{Cr}^{2+} + 2e = \text{Cr}$	- 0,913
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	- 0,763
$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}$	$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	- 0,744
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	- 0,440
$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	- 0,136
$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	- 0,126
$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}$	$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	- 0,036
H^+ / H_2	$\text{H}^+ + e = \frac{1}{2} \text{H}_2$	0,000
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	+ 0,337
Ag^+ / Ag	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	+ 0,799
$\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	+ 0,854
I_2 / I^-	$\frac{1}{2} \text{I}_2 + e = \text{I}^-$	+ 0,5355
$\text{Br}_2 / \text{Br}^-$	$\frac{1}{2} \text{Br}_2 + e = \text{Br}^-$	+ 1,065
$\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$	$\frac{1}{2} \text{Cl}_2 + e = \text{Cl}^-$	+ 1,359
Стандартні окисно-відновні потенціали ($T = 298\text{ K}$)		
$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$	- 0,408
$\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	- 0,490
$\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+} + 2e = \text{Sn}^{2+}$	+ 0,150
$\text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{S}$	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e = \text{H}_2\text{S}_{\text{aq}} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 0,303
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+ 0,360
$\text{H}_3\text{AsO}_4 / \text{HAsO}_2$	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0,559
$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	+ 0,771
$\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e = \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,940
$\text{TiO}_2^{2-} / \text{Ti}^{3+}$	$\text{TiO}_2^{2-} + 2\text{H}^+ + e = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,100
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+ 1,330
$\text{S} / \text{H}_2\text{S}$	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{S}$	+ 0,141
$\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$	$\text{Ce}^{4+} + e = \text{Ce}^{3+}$	+ 1,450
$\text{PbO}_2 / \text{Pb}^{2+}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,455
$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1,510
$\text{PbO}_2 / \text{PbSO}_4$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e = \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	+ 1,640
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,770
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e = 2\text{SO}_4^{2-}$	+ 2,010

Таблиця В1 – Розчинність і добуток розчинності деяких важкорозчинних речовин при кімнатній температурі

Формула речовини	Розчинність		Добуток розчинності
	у г /л	у моль / л	
$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	3,2	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$10,4 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-12}$
MgNH_4PO_4	$8,6 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$
MgC_2O_4	1,03	$9,2 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$
BaCO_3	$1,76 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-9}$
BaC_2O_4	$7,47 \cdot 10^{-2}$	$3,32 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
BaCrO_4	$3,93 \cdot 10^{-3}$	$1,55 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-10}$
BaSO_4	$2,42 \cdot 10^{-3}$	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$1,08 \cdot 10^{-10}$
CaCO_3	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-9}$
CaC_2O_4	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$5,07 \cdot 10^{-5}$	$2,57 \cdot 10^{-9}$
$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$	3,04	$0,78 \cdot 10^{-2}$	$1,93 \cdot 10^{-6}$
SrCrO_4	1,22	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
SrSO_3	$3,36 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-16}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$3,8 \cdot 10^{-38}$
FeS	$5,3 \cdot 10^{-8}$	$6,0 \cdot 10^{-10}$	$3,7 \cdot 10^{-19}$
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-14}$
MnS	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-15}$
ZnS	$3,3 \cdot 10^{-10}$	$3,5 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \cdot 10^{-23}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$1,56 \cdot 10^{-10}$
AgBr	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{-7}$	$7,7 \cdot 10^{-13}$
AgI	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-16}$
PbCl_2	4,45	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
PbI_2	$6,0 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-9}$
PbSO_4	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$
PbS	$7,9 \cdot 10^{-18}$	$3,3 \cdot 10^{-15}$	$1,1 \cdot 10^{-29}$
HgS	$1,5 \cdot 10^{-24}$	$6,3 \cdot 10^{-27}$	$4,0 \cdot 10^{-53}$
CdS	$8,64 \cdot 10^{-13}$	$6,0 \cdot 10^{-15}$	$3,6 \cdot 10^{-29}$

Таблиця Г1 – Константи нестійкості деяких комплексів

Схема дисоціації комплексного йону	Константа нестійкості
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$6,8 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NO}_2^-$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$1,1 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,1 \cdot 10^{-21}$
$[\text{HgCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$8,5 \cdot 10^{-16}$
$[\text{HgBr}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Br}^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
$[\text{HgI}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^-$	$1,5 \cdot 10^{-30}$
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$4,0 \cdot 10^{-42}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$7,6 \cdot 10^{-8}$
$[\text{CdI}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{I}^-$	$3,0 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Cd}(\text{SCN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{SCN}^-$	$1,7 \cdot 10^{-2}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$1,4 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2,1 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$5,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$1,9 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-35}$
$[\text{AlF}_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 6\text{F}^-$	$1,4 \cdot 10^{-20}$
$[\text{FeF}_3] \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{F}^-$	$8,7 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-44}$

Таблиця Д1 – Константи дисоціації деяких слабких електролітів у водних розчинах при 25 °С

Електроліт	К	pK = -lgK
Амоній гідроксид $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Боратна кислота H_3BO_3	K_1 $5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24
	K_2 $1,8 \cdot 10^{-13}$	12,75
	K_3 $1,6 \cdot 10^{-14}$	13,80
Гіпохлоритна кислота HClO	$5,0 \cdot 10^{-8}$	7,30
Карбонатна кислота H_2CO_3	K_1 $4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
	K_2 $4,7 \cdot 10^{-11}$	10,33
Нітритна кислота HNO_2	$4,0 \cdot 10^{-4}$	3,40
Ацетатна кислота CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Сульфатна кислота H_2SO_4	K_2 $1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
Сульфітна кислота H_2SO_3	K_1 $1,6 \cdot 10^{-2}$	1,80
	K_2 $6,3 \cdot 10^{-8}$	7,21
Сульфідна кислота H_2S	K_1 $6,0 \cdot 10^{-8}$	7,22
	K_2 $1,2 \cdot 10^{-15}$	14,92
Форміатна кислота HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Фосфатна кислота H_3PO_4	K_1 $7,5 \cdot 10^{-3}$	2,12
	K_2 $6,3 \cdot 10^{-8}$	7,20
	K_3 $1,3 \cdot 10^{-12}$	11,89
Фторидна кислота HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$	3,18
Ціанідна кислота HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$	9,24

Таблиця Е1 – Розчинність кислот, основ і солей у воді

**РОЗЧИННІСТЬ КИСЛОТ,
ОСНОВ І СОЛЕЙ У ВОДІ**

Аніони	Катіони																			
	H ⁺	NH ₄ ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ag ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Ni ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	
OH ⁻		Р	Р	Р	Р	—	М	М	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
F ⁻	Р	Р	М	Р	Р	Р	М	М	М	Р	Р	М	Р	Р	Р	М	Н	М	М	Р
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Н	М	Р	М	М	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Н	Н	Р	Р	Р	Р
I ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	М	—	М	Р	Р	—	Р	Р	Р
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	#	#	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	#	#	#	#
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	М	М	Р	М	М	—	#	М	М	—	—	—	—
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	М	Н	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
PO ₄ ³⁻	Р	Р	М	Р	Р	Н	М	Н	Н	Н	М	Н	#	#	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	Н	Н	Н	Н	Н	#	—	М	Н	—	—	—	—
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	—	—	—

Умовні позначення: «Р» – розчинна речовина (розчинність понад 1 г речовини у 100 г води);
«М» – малорозчинна речовина (розчинність від 1 г до 0,001 г у 100 г води);
«Н» – практично нерозчинна речовина (розчинність менше 0,001 г у 100 г води);
«—» – речовина не існує;
«#» – речовина існує, але реагує з водою (її розчинність визначити не можна);

Таблиця Ж 1 – Періодична таблиця Д.І. Менделєєва

		Групи елементів																				
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII													
Період	1	H 1,0079																				
2	Li 6,9410	Be 9,01218	B 10,8110	C 12,01115	N 14,0067	O 15,9994	F 18,99840	Ne 20,1790	1 H Гідроген 1,0079			He 4,00260										
3	Na 22,9898	Mg 24,3050	Al 26,98154	Si 28,0855	P 30,97376	S 32,060	Cl 35,453	Ar 39,948														
4	K 39,0983	Ca 40,080	Sc 44,9559	Ti 47,880	V 50,9414	Cr 51,996	Mn 54,9380	Fe 55,847	Co 58,9332	Ni 58,70												
5	Cu 63,546	Zn 65,38	Ga 69,72	Ge 72,59	As 74,9216	Se 78,96	Br 79,904	Kr 83,80														
6	Rb 85,4678	Sr 87,62	Y 88,9059	Zr 91,224	Nb 92,9064	Mo 95,94	Tc 98,9062	Ru 101,07	Rh 102,9055	Pd 106,42												
7	Ag 107,868	Cd 112,40	In 114,82	Sn 118,69	Sb 121,75	Te 127,60	I 126,9045	Xe 131,30														
8	Cs 132,9054	Ba 137,34	La 138,9055	Hf 178,49	Ta 180,9479	W 183,85	Re 186,207	Os 190,2	Ir 192,22	Pt 195,09												
9	Au 196,9665	Hg 200,59	Tl 204,37	Pb 207,2	Bi 208,9804	Po [209]	At [210]	Rn [222]														
10	Fr [223]	Ra 226,0254	Ac 227,0278	Unq [261]	Unq [261]	Unq [261]	Unq [261]	Unq [261]	Unq [261]	Unq [261]	Unq [261]	Unq [261]	Unq [261]	Unq [261]	Unq [261]	Unq [261]	Unq [261]	Unq [261]	Unq [261]	Unq [261]	Unq [261]	
		Лантаноїди										Актиноїди										
58	Ce 140,12	Pr 140,9077	Nd 144,24	Pm [145]	Sm 150,36	Eu 151,96	Gd 157,25	Dy 162,50	Ho 164,9304	Er 167,26	Tm 168,9342	Yb 173,04	Lu 174,97									
90	Th 232,0381	Pa 231,0359	U 238,029	Np 237,0482	Pu [244]	Am [243]	Cm [247]	Bk [247]	Cf [251]	Es [254]	Fm [257]	Md [258]	No [259]	Lr [260]								

Список рекомендованої літератури

1. Алексеев В. Н. Количественный анализ / В. Н. Алексеев. – М. : Химия, 1972. – 504 с.
2. Алексеев В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа / В. Н. Алексеев. – М. : Химия, 1978. – 584 с.
3. Аналітична хімія / А. С. Алемасова, В. М. Зайцев, Є. Л. Яківна, С. М. Гождзінський та ін. – Донецьк : Ноулідж, Донец. від-ня, 2010. – 417 с.
4. Аналітична хімія / О. М. Гайдукевич., В. В. Болотов, Ю. В. Сич, К. В. Динник та ін. – Х. : Основа : Видавництво НФАУ, 2000. – 397 с.
5. Аналітична хімія / Д. Д. Луцевич, А. С. Мороз, О. В. Грибальська, В. В. Огурцов. – К. : Здоров'я, 2003. – 296 с.
6. Аналітична хімія. Титриметричний аналіз : навч. посіб. / М. Ф. Клещев, Т. Д. Костиркіна, М. П. Левшин, С. І. Самойленко . – Х. : НТУ "ХПІ", 2005. – 130 с.
7. Аналітична хімія : теоретичні основи якісного та кількісного аналізу / М. В. Шевряков, М. В. Повстяний, Б. В. Яковенко, Т. А. Попович. – Херсон : Олді-плюс, 2013. – 403 с.
8. Жаровський Ф. Г. Аналітична хімія / Ф. Г. Жаровський, А.Т. Пилипенко, І. В. Пятницький. – К. : Вища школа, 1969. – 560 с.
9. Гирля Л. М. Аналітична хімія / Л. М. Гирля, С. Ю. Кельїна. – Миколаїв : МДАУ, 2012. – 247 с.
10. Заверуха О. М. Хімія і методи дослідження сировини і матеріалів / О. М. Заверуха, Я. П. Скоробогатий. – Л. : Видавництво Львівської комерційної академії, 2003. – 256 с.
11. Хімія і методи дослідження сировини та матеріалів / О. М. Красовський, В. Ю. Буряк, В. М. Челябієва, П. В. Федоренко. – Чернігів : ЧДТУ, 2003. – 184 с.
12. Крешков А. П. Основы аналитической химии: (в трёх частях) / А. П. Крешков. – М. : Химия, 1976. – Ч. 1. – 504 с.; Ч. 2. – 480 с.; 1977. – Ч.3. – 473 с.
13. Kellner R., Mermet J.-M., Otto M. Analytical Chemistry / R. Kellner, J.-M. Mermet, M. Otto, H.M. Widmer, 2004. – V. 1. – 608 p. ; V. 2. – 728 p.
14. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1979. – 480 с.
15. Матвієнко А. Г. Аналітична хімія. Інструментальні методи аналізу / А. Г. Матвієнко, О. М. Глушкова, О. В. Новобранова. – Донецьк : НОУЛІДЖ. Донец. від-ня, 2010. – 327 с.
16. Мечковский С. А. Аналитическая химия / С. А. Мечковский. – Минск : Университетское, 1991. – 334 с.
17. Мінаєва В. О. Аналітична хімія. Титриметричний аналіз : навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / В. О. Мінаєва, Т. С. Нінова, Ю. А. Шафорост. – Черкаси : Вид. від. ЧНУ ім. Б. Хмельницького, 2010. – 455 с.

18. Подплетня О. А. Аналітична, фізколоїдна хімія та метрологія : навчальний посібник / О.А. Подплетня, Л.І. Хмельникова. – Дніпропетровськ, 2015. – 239 с.
19. Пономарев В. Д. Аналитическая химия: (в двух частях) / В. Д. Пономарев. – М. : Высш. шк., 1982. – Ч. 1. – 288 с.; Ч.2. – 288 с.
20. Пятницкий И. В. Теоретические основы аналитической химии / И. В. Пятницкий. – К. : Вищ. шк., 1978. – 211 с.
21. Режим доступу:
http://zno-sumy.at.ua/index/periodichna_sistema_elementiv_korotka_forma/0-58.
22. Режим доступу:
http://medkoledj.ucoz.ru/load/posibniki/kolorova_tablicja_quot_jakisni_reakcij_i_kationiv_quot_skachat/2-1-0-21.
23. Режим доступу:
http://labposuda.narod.ru/pipetka_tipa_sali.htm.
24. Режим доступу:
https://www.youtube.com/results?search_query=Качественные+химические+реакции.
25. Сегеда, А. С. Аналітична хімія : якісний і кількісний аналіз : навчальний посібник / А.С. Сегеда. К. : ЦУЛ, 2003. – 311 с.
26. Слюсарська Т. В. Аналітична хімія. Якісний аналіз / Т. В. Слюсарська. – Х. : ХДПУ, 2004. – 183 с.
27. Тулюпа, Ф. М. Аналітична хімія / Ф. М. Тулюпа, І. С. Панченко. - Д. : УДХТУ, 2002. – 657 с.
28. Чмиленко Ф. О. Хімічні методи аналізу. Теорія та практика / Ф. О. Чмиленко, Ю. В. Бохан, Т. С. Чмиленко. – Д. : Вид-во ДНУ, 2013. – 311 с.
29. Цитович И. К. Аналитическая химия / И. К. Цитович. – М. : Колос, 1982. – 320 с.
30. Ядлош-Верста О. М. Аналітична хімія / О. М. Ядлош-Верста. – Івано-Франківськ : Плай, 2008. – 202 с.