

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
ЧЕРНІГІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

для студентів напряму підготовки:
6.051701 – «Харчові технології та інженерія»

Обговорено і рекомендовано
на засіданні кафедри
харчових технологій, хімії і БЖД
Протокол № 11
від 28. 05 .2012 р.

Чернігів ЧДТУ 2012

Аналітична хімія. Конспект лекцій для студентів напряму підготовки 6.051701–«Харчові технології та інженерія».– Чернігів: ЧДТУ, 2012.– 164 с.

Укладачі: ЧЕЛЯБІЄВА ВІКТОРІЯ МИКОЛАЇВНА, кандидат технічних наук,
доцент
ГУМЕНЮК ОКСАНА ЛЕОНІДІВНА, кандидат хімічних наук,
доцент
БУЯЛЬСЬКА НАТАЛІЯ ПАВЛІВНА, кандидат технічних наук,
доцент

Відповідальний за випуск: СИЗА ОЛЬГА ІЛЛІВНА, завідувач кафедри харчових технологій, хімії і БЖД, доктор технічних наук, професор

Рецензент: КУРМАКОВА ІРИНА МИКОЛАЇВНА, кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри хімії Чернігівського національного педагогічного університету ім. Т.Г. Шевченка

Вступ	5
1 Основи якісного хімічного аналізу	6
1.1 Класифікація методів якісного аналізу.....	6
1.2 Методи проведення та вимоги до реакцій в якісному хімічному аналізі.....	6
1.3 Хімічні реактиви.....	8
1.4 Обладнання і техніка виконання якісного аналізу.....	8
1.5 Дробний і систематичний методи якісного аналізу.....	11
2 Класифікація катіонів на аналітичні групи якісні реакції катіонів I-III аналітичних груп	13
2.1 Класифікація катіонів на аналітичні групи.....	13
2.2 Якісні реакції на катіони першої аналітичної групи.....	14
2.3 Аналіз суміші NH_4^+ , K^+ , Na^+ -іонів.....	17
2.4 Якісні реакції на катіони II аналітичної групи.....	18
2.5 Систематичний аналіз суміші Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} -іонів.....	21
2.6 Якісні реакції на катіони III аналітичної групи.....	22
2.7 Систематичний хід аналізу суміші Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} -іонів.....	26
2.8 Систематичний хід аналізу суміші катіонів I – III аналітичних груп.....	27
3 Якісні реакції катіонів IV-VI аналітичних груп	29
3.1 Якісні реакції катіонів IV аналітичної групи.....	29
3.2 Систематичний аналіз суміші катіонів IV аналітичної групи.....	35
3.3 Якісні реакції на катіони V аналітичної групи.....	35
3.4 Систематичний аналіз суміші Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} -іонів.....	40
3.5 Якісні реакції на катіони VI аналітичної групи.....	40
3.6 Систематичний аналіз суміші Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} -іонів.....	45
3.7 Систематичний хід аналізу суміші катіонів IV-VI аналітичних груп.....	46
3.8 Систематичний аналіз суміші катіонів шести аналітичних груп.....	46
4. Класифікація аніонів на аналітичні групи якісні реакції аніонів I-III аналітичних груп	49
4.1 Класифікація аніонів на аналітичні групи.....	49
4.2 Якісні реакції аніонів I аналітичної групи.....	49
4.3 Якісні реакції аніонів II аналітичної групи.....	54
4.4 Якісні реакції аніонів III аналітичної групи.....	57
4.5 Систематичний аналіз суміші аніонів I – III аналітичних груп.....	59
5 Підготовка проби до аналізу та систематичний аналіз речовини	62
5.1 Відбір і підготовка проби для аналізу.....	62
5.2 Систематичний аналіз невідомої речовини.....	66
6 Основи кількісного аналізу	72
6.1 Класифікація методів кількісного аналізу.....	72

6.2	Сутність гравіметричного методу та сфери його застосування.....	73
6.3	Посуд і обладнання для гравіметричного аналізу.....	76
6.4	Важливі операції гравіметричного аналізу.....	78
6.5	Обчислення у гравіметрії.....	81
6.6	Типи похибок. Визначення величини випадкової похибки.....	83
6.7	Приклади гравіметричних визначень.....	86
7	Титриметричний аналіз.....	90
7.1	Посуд для об'ємного аналізу.....	90
7.2	Приготування робочих розчинів.....	92
7.3	Розрахунки в титриметрії.....	93
7.4	Точка еквівалентності.....	97
7.5	Встановлення точки еквівалентності за допомогою індикаторів.....	98
8	Метод нейтралізації або кислотно-основного титрування.....	104
8.1	Сутність методу кислотно-основного титрування.....	104
8.2	Робочі розчини та індикатори кислотно-основного титрування....	105
8.3	Криві кислотно-основного титрування.....	109
8.4	Приклади застосування методу нейтралізації.....	114
9	Редоксиметрія – окисно-відновний метод об'ємного кількісного аналізу.....	118
9.1	Застосування реакцій окиснення-відновлення у кількісному аналізі. Індикатори редоксиметрії.....	118
9.2	Перманганатометрія.....	119
9.3	Йодометрія і сфери її застосування.....	124
10	Комплексонометрія.....	131
10.1	Теоретичні основи комплексонометрії.....	131
10.2	Індикатори комплексонометрії.....	132
10.3	Аналіз магнію і лужноземельних металів у розчині.....	134
11	Інструментальні методи аналізу.....	136
11.1	Електрохімічні методи аналізу.....	136
11.2	Оптичні методи аналізу.....	149
11.3	Хроматографічні методи аналізу.....	154
	Рекомендована література.....	162

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 речовин та хімічних сполук.

Не менш важливе і практичне значення аналітичної хімії – можливість здійснювати санітарний контроль за станом ґрунтів, водойм, повітря, продуктів харчування, питної води, проводити експертизу товарів та сировини на відповідність сертифікатам якості, у харчовій галузі промисловості, як і у багатьох інших галузях, аналітичними методами здійснюють контроль якості сировини та виготовленої продукції.

Якісний аналіз дозволяє встановити, із 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 виявлення, елементів (йонів), функціональних груп, речовин в складі сировини з метою оцінки відповідності товарів ТУ та ДСТУ, відповідно до яких вони виготовляються;
- ✓ для контролю за протіканням технологічного процесу з метою попередження браку, причиною якого часто є небажані домішки у вихідній сировині;
- ✓ для вивчення властивостей сировини та матеріалів, з метою правильної організації зберігання та транспортування товарів тощо.

У сучасних лабораторіях все ширше застосовують фізичні та фізико-хімічні методи аналізу, які характеризуються достатньою точністю, чутливістю, відтворюваністю та швидкістю отримання результатів. Вибираючи метод кількісного визначення, враховують необхідну точність результатів, швидкість виконання аналізу, а в разі масових визначень — доступність і вартість застосовуваних реактивів. Тому у практиці контрольно-аналітичних і заводських лабораторій ще широко використовують класичні хімічні методи аналізу.

1 ОСНОВИ ЯКІСНОГО ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

План

- 1.1 Класифікація методів якісного аналізу.
- 1.2 Методи проведення та вимоги до реакцій в якісному хімічному аналізі.
- 1.3 Хімічні реактиви.
- 1.4 Обладнання і техніка виконання якісного аналізу.
- 1.5 Дробний і систематичний методи якісного аналізу.

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** – 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 спектрів 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.*

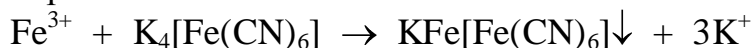
1.2 Методи проведення та вимоги до реакцій в якісному хімічному аналізі

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+} -іонами. 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 його виявлення 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 за 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 $h = \frac{\text{Вага йону}}{\text{Вага води}} = \frac{1}{500 \cdot 20} = 1:10000$.

Після цього знаходимо відкриваний мінімум: $\begin{matrix} 10\,000 - 1 \text{ г} \\ 0,02 - x. \end{matrix}$

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

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, користуючись йоржиком водою з водогону із додаванням соди. Сильно забруднений посуд потрібно мити розчинами кислот, лугів, а також хромовою сумішшю (5-6 г калій дихромату розтирають і змішують з 200 см³ концентрованої сульфатної кислоти). Вимитий посуд кілька разів споліскують 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.



а



б



в



г



д



ж

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

Рисунок 1.1– Скляний посуд

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.



Рисунок 1.2 – Центрифуга

приблизно однакова. При порушенні цього правила центрифуга швидко псується. Тривалість центрифугування кристалічних осадів 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.



Рисунок 1.3 – Водяна баня

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 для проведенні кольорової характерної реакції краплинним методом, на папері з'явиться забарвлена пляма, навколо якої розміщена волога зона безбарвного розчину. Завдяки капілярно-адсорбційним властивостям фільтрувального

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). 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

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).

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.

паперу, ближче до центру забарвленої плями розміщуються найменш розчинні сполуки.



а



б

а – фарфорова чашка; б – ступка з товкачиком

Рисунок 1.4 – Фарфоровий посуд

При проведенні реакцій осадження, слід приливати розчин осаджувача в певному надлишку. Щоб перевірити повноту осадження, після центрифугування до прозорого розчину над осадом додають 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 додають 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, Феруму (III) та Барію. Аналіз можна розпочати з виявлення йонів Купруму. Для цього на окрему пробу розчину діють надлишком розчину амоній гідроксиду. В присутності катіонів Купруму 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, 10. напівмікрометодом, мікрометодом?*
- 11. В чому суть дробного та систематичного методів аналізу?*

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

План

- 2.1 Класифікація катіонів на аналітичні групи.
- 2.2 Якісні реакції на катіони першої аналітичної групи.
- 2.3 Аналіз суміші NH_4^+ , K^+ , Na^+ -іонів.
- 2.4 Якісні реакції на катіони II аналітичної групи.
- 2.5 Систематичний аналіз суміші Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} -іонів.
- 2.6 Якісні реакції на катіони III аналітичної групи.
- 2.7 Систематичний хід аналізу суміші Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} -іонів.
- 2.8 Систематичний хід аналізу суміші 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

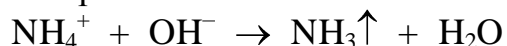
Група	I	II	III	IV	V	VI
Катіони	NH_4^+ , Na^+ , K^+	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn (IV) As^{3+} , As(V)	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , Mn^{2+} , Sb^{3+} , Sb (V)	Cu^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}
Груповий реактив	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:

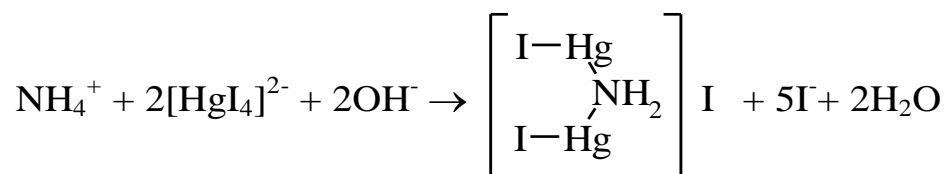


Чутливість реакції з лугами 0,01мкг і дозволяє виявити – NH_4^+ -йони за наявності усіх катіонів.

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.

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).

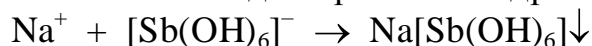
Виконання реакції. Додайте до 1-2 краплин розчину солі амонію добавляють 4 краплі реактиву Несслера і спостерігають утворення червоно-бурого осаду.

3. Дробний метод виявлення NH_4^+ -іонів. До 2-3см³ розчину, що аналізують, додають 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 калій гексагідроксостибіатом(V) $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Калій гексагідроксостибіат(V) у нейтральному середовищі утворює з йонами Натрію білий кристалічний осад натрій гексагідроксостибіату(V):

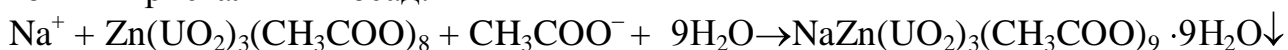


Виконання реакції. До 4-5 крапель розчину солі Натрію додають стільки ж розчину $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Реакцію виконують при охолодженні і потиранні скляною паличкою об стінки пробірки. При цьому випадає білий кристалічний осад. Реакцію проводять за $\text{pH} = 7,0$, оскільки у сильно лужному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

Заважають: Li^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} -іони. Мінімум, який можна відкрити, 0,8 мкг.

5. Реакція з цинк уранілацетатом $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$.

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 і потирають об стінки пробірки скляною паличкою, при охолодженні розчину в струмені води. Спостерігають випадання кристалічного зеленувато-жовтого осаду.

☝ При використанні $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$ для виявлення йонів Натрію дробним методом необхідно пам'ятати, що при наявності в розчині великої кількості йонів Калію, може випасти осад $\text{KCH}_3\text{COO} \cdot \text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$. В такому розі попередньо досліджуваний розчин необхідно розбавити водою у два три рази, добре перемішати, а потім виконувати реакцію на виявлення йону Натрію за допомогою цинк уранілацетату.

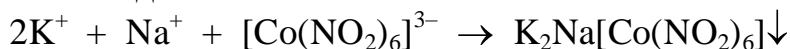
6. Реакція забарвлення полум'я леткими сполуками Натрію. Леткі сполуки Натрію забарвлюють полум'я пальника у характерний жовтий колір.

Виконання реакції. Дослід виконують, вносячи крупинки солі на металевій дротинці у полум'я пальника, спостерігають появу жовтого забарвлення, яке повинно зберігатися 25-30 с.

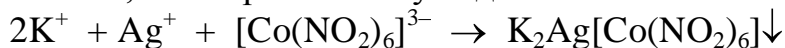
Реакції K⁺-іонів

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:

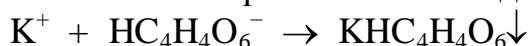


При застосуванні Na₃[Co(NO₂)₆] для виявлення йону Калію необхідно додержуватись наступних умов:

- ☞ 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 солі Калію 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 (C_н=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 дотинку 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 блідо фіолетовий колір. За наявності солей натрію воно 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 NH_4^+ , K^+ , Na^+ -іонів

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, йонів NH_4^+ в розчині немає. Якщо розчин кислий, то таких висновків зробити неможна;
- ☞ в окремій пробі розчину виявити йон NH_4^+ (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 чашки 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 $NaHC_4H_4O_6$.

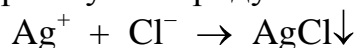
2.4 Якісні реакції на катіони II аналітичної групи

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+} .

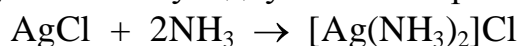
Реакції Ag^+ -іонів

10. Реакція з HCl і розчинними хлоридами.

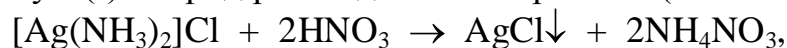
Соляна кислота і розчинні хлориди утворюють з йонами Ag^+ білий сирнистий осад аргентум хлориду:



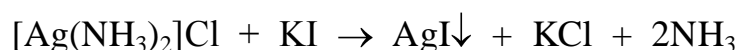
$AgCl$ чорніє на світлі внаслідок часткового відновлення Ag^+ до Ag^0 . Осад не розчиняється у розведених сульфатній та нітратній кислотах, легко розчиняється у розчині амоніаку, амоній карбонату, натрій тіосульфату. Реакція розчинення осаду в амоніаку відбувається за рівнянням:



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



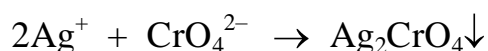
а з розчином калій йодиду утворює жовтий осад:



Розчинність $AgCl$ в амоніаку з утворенням комплексної сполуки $[Ag(NH_3)_2]Cl$ і руйнуванням цього комплексу при дії на нього нітратною кислотою, внаслідок чого випадає хлорид срібла, 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 ($C_n=2$). У присутності срібла виникає біла каламуть або випадає осад.

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



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

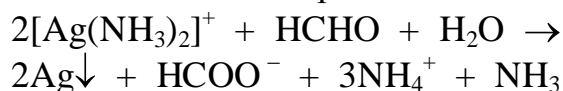
Виконання реакції. 2-3 краплі досліджуваного розчину наносять на фільтрувальний папір, додають 1-2 краплі оцтової кислоти і краплину розчину K_2CrO_4 . В присутності срібла утворюється осад або пляма цеглисто-червоного кольору.

:



Рисунок 2.1 – Реакція «срібного дзеркала»

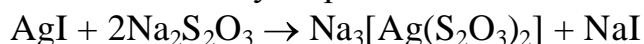
12. Реакція «срібного дзеркала». За наявності відновника, наприклад, формальдегіду, йони Аргентуму відновлюються до металічного срібла



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.

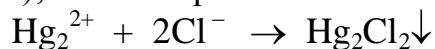
13. Реакція з калій йодидом. Солі йодидної кислоти утворюють з йонами Ag^+ світло-жовтий осад аргентум йодиду, не розчинний в кислотах і у розчині амоніаку (на відміну від AgCl): $\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI}\downarrow$.

Виконання реакції. До 4-5 крапель досліджуваного розчину додають такий самий об'єм розчину калій йодиду. До утвореного осаду додають 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) хлорид (каломель), який не розчиняється в розведеній нітратній кислоті:



Осад чорніє на світлі внаслідок реакції розкладу:



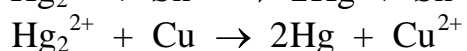
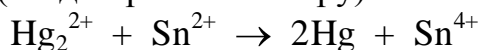
З розчинами амоніаку гідраргірум (I) хлорид утворює осад, який чорніє внаслідок виділення металічної ртуті:



Виконання реакції. Додайте у пробірку 3-5 крапель досліджуваного розчину, додайте стільки ж розчину HCl ($C_{\text{H}}=2$). Суміш центрифугують і

розчин зливають. Потім на білий осад, що залишився в пробірці діють амоніаком. В присутності Hg_2^{2+} осад чорніє.

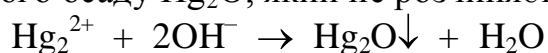
15. Реакція з відновниками. Hg_2^{2+} -йони відновлюються SnCl_2 або Cu до металічної ртуті (осад чорного кольору):



Виконання реакції. Реакції можна виконати краплинним методом:

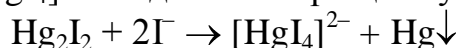
- 1) розчин солі гідраргірум (I) наносять на блискучу мідну монету або пластину, через 2-3 хв вона покривається сірим шаром амальгами міді і після змивання та протирання шматочком вовни стає блискучою;
- 2) на смужку фільтрувального паперу наносять краплину досліджуваного розчину і краплину станум (II)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



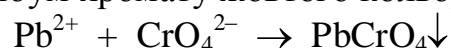
17. Реакція з йодидами. Калій йодид утворює з йонами Hg_2^{2+} зеленуватий осад: $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{I}_2\downarrow$

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 K_2CrO_4 . Хромат калію K_2CrO_4 осаджує йон Pb^{2+} у вигляді плумбум хромату жовтого кольору:



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

Рисунок 2.2 – Реакція Pb^{2+} з KI (золотого дощу)

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.

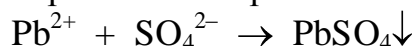
Виконання реакції. До 3-5 крапель досліджуваного розчину додають стільки ж сульфатної кислоти, осад, що утворився, обробляють амоній ацетатом. Якщо осад розчинився не повністю, розчин центрифугують і прозору рідину зливають в іншу пробірку. До цієї рідини додають кілька краплин калій хромату, в присутності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

19. Реакція з KI. Калій йодид з йонами Pb^{2+} утворює жовтий осад плюмбум йодиду: $Pb^{2+} + 2I^- \rightarrow PbI_2 \downarrow$.

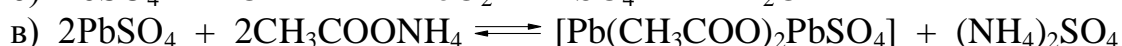
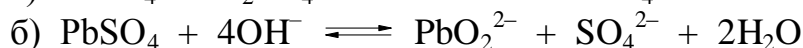
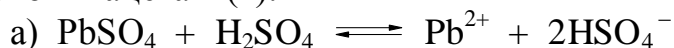
Осад розчиняється в гарячій воді, після охолодження PbI_2 знову випадає в осад у вигляді золотистих кристаликів. Ця реакція характерна для йонів Pb^{2+} і нею користуються для виявлення свинцю.

Виконання реакції. До 3-5 краплин досліджуваного розчину додають 2-3 краплини KI. Випадає жовтий осад. Суміш кип'ять. 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:

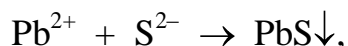


Осад розчиняється у концентрованій сульфатній кислоті (а), їдких лугах (б) і амоній ацетаті (в):

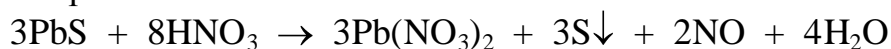


Виконання реакції. До 3-4 крапель розчинної солі Pb^{2+} додайте розчин сульфатної кислоти або будь-якого SO_4^{2-} -йону, утворюється білий осад

21. Реакція з 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 Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} -іонів

☞ **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 $C_H=10,0$. Потім суміш знову нагрівають (але не кип'ять), 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 відокремленого осаду 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). Після чого (якщо Pb^{2+} не виявлені, то осад не промивають) до осаду додають $0,5 \text{ см}^3$ 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 ($\text{C}_\text{H}=2$) до кислої реакції і старанно перемішують. У присутності йонів Ag^+ випадає білий осад або з'являється каламуть.

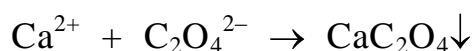
2.6 Якісні реакції на катіони III аналітичної групи

Третя аналітична група включає Ca^{2+} , Ba^{2+} та Sr^{2+} -йони. 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:



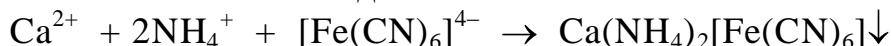
Реакцію проводять при $\text{pH}=6-6,5$. Осад CaC_2O_4 нерозчинний в оцтовій кислоті (на відміну від оксалатів барію і стронцію) і у розчині амоніаку, розчиняється у сильних мінеральних кислотах.

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), $K_4[Fe(CN)_6]$ при наявності NH_3 і NH_4Cl утворює з йонами Ca^{2+} білий осад:



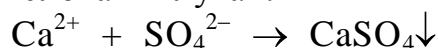
Реакцію проводять при кип'ятінні. Чутливість реакції 25 мкг. Заважають катіони d-елементів, які осаджуються реактивом.

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

Виконання реакції. До 3-5 краплин розчину солі Кальцію додають таку саму кількість розчину NH_4Cl , концентрованого розчину амоніаку до сильного запаху і 5-7 краплин насиченого розчину $K_4[Fe(CN)_6]$. Суміш нагрівають до кипіння. При цьому випадає білий кристалічний осад $Ca(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$, 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 йонів 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 $(NH_4)_2CO_3$.

Ca^{2+} -йони можна виявити реакцією з Na_2HPO_4 (утворюється білий осад кальцій гідрогенфосфату, $CaHPO_4$), реакцією з $(NH_4)_2CO_3$ (утворюється білий осад $CaCO_3$). В обох випадках осади, що утворилися розчиняються в мінеральних кислотах та ацетатній кислоті.

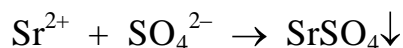
26. Забарвлення полум'я. Леткі солі кальцію забарвлюють безбарвне полум'я пальника у цегляно-червоний колір.

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.

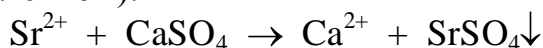
Сульфат-йони утворюють з Sr^{2+} -йонами білий осад, нерозчинний у кислотах і лугах:



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

28. Реакція з гіпсовою водою (насичений розчин CaSO₄).

Гіпсова вода з Sr²⁺-йонами утворює осад SrSO₄ (на відміну від Ca²⁺, що не дає осаду з реагентом):



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

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.

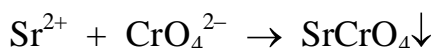
29. Реакції Sr²⁺-іонів з (NH₄)₂C₂O₄, (NH₄)₂CO₃ та Na₂HPO₄.

Sr²⁺-йони можна виявити:

- ✓ реакцією з (NH₄)₂C₂O₄ – утворюється білий осад SrC₂O₄, який погано розчиняється в ацетатній кислоті і легко в мінеральних кислотах;
- ✓ реакцією з (NH₄)₂CO₃ (реакцію проводять при додаванні амоній гідроксиду в такій же кількості, як і амоній карбонату) – утворюється білий осад SrCO₃, який розчиняється в мінеральних кислотах, крім сульфатної, та в ацетатній кислоті;
- ✓ реакцією з Na₂HPO₄ – утворюється білий осад стронцій гідрогенфосфату, SrHPO₄, який розчиняється в мінеральних та ацетатній кислотах.

30. Реакція з калій хроматом.

Калій хромат, K₂CrO₄, утворює з концентрованими розчинами солей Стронцію жовтий осад SrCrO₄, який розчиняється в ацетатній і мінеральних кислотах:

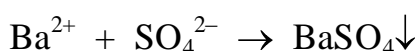


31. Забарвлення полум'я. За наявності солей Стронцію полум'я пальника забарвлюється у карміново-червоний колір.

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

Реакції Ba²⁺-іонів

32. Реакція з розбавленою сульфатною кислотою та розчинними сульфатами. Сульфат-іони утворюють з Ba²⁺-йонами білий осад, який практично не розчиняється у воді розбавлених кислотах і лугах:



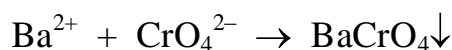
Чутливість реакції з сульфат-іонами 10 мкг.

Виявленню йонів Ba²⁺ заважають Ca²⁺ 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 K_2CrO_4 або дихроматом $K_2Cr_2O_7$.

Солі хроматної кислоти утворюють з Ba^{2+} -йонами жовтий кристалічний осад $BaCrO_4$, розчинний у мінеральних кислотах і не розчинний в ацетатній кислоті (на відміну від $CaCrO_4$ і $SrCrO_4$). $K_2Cr_2O_7$ осаджує Ba^{2+} -іони також у вигляді $BaCrO_4$:



☞ Реакція з $K_2Cr_2O_7$ в присутності CH_3COONa специфічна для Ba^{2+} -іонів і дозволяє виявити його за наявності Ca^{2+} і Sr^{2+} -іонів, а також застосовується для відокремлення Ba^{2+} -іонів від Ca^{2+} та Sr^{2+} .

Виконання реакції. До 3-5 краплин досліджуваного розчину додають таку саму кількість краплин розчину $K_2Cr_2O_7$ і старанно перемішують. Потім додають розчин CH_3COONa з ($C_H=2$), поки оранжевий колір розчину над осадом не зміниться на жовтий. В присутності солей Барію випадає жовтий осад.

☞ При виявленні Ba^{2+} -іонів за допомогою K_2CrO_4 , щоб запобігти утворенню $SrCrO_4$, реакцію слід проводити в присутності ацетатної кислоти.

34. Реакції Ba^{2+} -іонів з $(NH_4)_2C_2O_4$, $(NH_4)_2CO_3$ та Na_2HPO_4 .

Ba^{2+} -іонів можна виявити:

- ✓ реакцією з $(NH_4)_2C_2O_4$ – утворюється білий осад BaC_2O_4 , який розчиняється в хлоридній і нітратній кислотах, а також в ацетатній кислоті при кип'ятінні;
- ✓ реакцією з $(NH_4)_2CO_3$ (реакцію проводять при додаванні амоній гідроксиду в такій же кількості, як і амоній карбонату) – утворюється білий осад $BaCO_3$, який розчиняється в мінеральних кислотах, крім сульфатної, та в ацетатній кислоті;
- ✓ реакцією з Na_2HPO_4 – утворюється білий осад стронцій гідрогенфосфату, $BaHPO_4$, 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 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 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} -іонів

☞ *Осадження катіонів у вигляді сульфатів.* У пробірку вносять 2-3 cm^3 досліджуваного розчину, 1 cm^3 етанолу і додають розчин H_2SO_4 ($C_M=1$) 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, CaSO_3 , SrSO_3 , BaSO_3) 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 Na_2CO_3 нагрівають рідину і після нагрівання зливають з осаду, додають знову до осаду розчину Na_2CO_3 і нагрівають. Цю операцію повторюють кілька разів. У результаті реакції утворюється осад (**осад 2**) карбонатів CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 , який відокремлюють центрифугуванням.

☞ *Переводять осад 2 в розчин.* До отриманого осаду 2, додають велику кількість нагрітої ацетатної кислоти ($C_H=2$). Розчин (**розчин 1**) містить Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} -іони, його досліджують далі.

☞ *Виявлення йонів Ba^{2+} .* До 2-3 крапель розчину 1 додають 3-4 краплі розчину K_2CrO_4 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 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($C_H=2$), 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 Ca^{2+} і Sr^{2+} -іонів.

☞ *Виявлення Sr^{2+} -іонів.* До 3-4 крапель розчину 2 добавляють таку саму кількість насиченого розчину CaSO_4 і нагрівають. У присутності Sr^{2+} -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 добавляють надлишок розчину $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ і нагрівають протягом 5-10 хв, а потім центрифугують. При цьому Стронцій осаджується у вигляді SrSO_4 , а кальцій залишається в розчині (**розчин 3**).

☞ **Виявлення Ca^{2+} -іонів.** Частину 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 $1,5 \text{ см}^3$ розчину, який досліджують, додають такий самий об'єм розчину HCl з $\text{C}_\text{H} = 10,0$, 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%-им 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 $2-3 \text{ см}^3$ розчину 1 додають 1 см^3 етанолу і сульфатну кислоту H_2SO_4 ($\text{C}_\text{H}=2$) 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%-им 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+} -йони 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

План

- 3.1 Якісні реакції катіонів IV аналітичної групи.
- 3.2 Систематичний аналіз суміші катіонів IV аналітичної групи.
- 3.3 Якісні реакції на катіони V аналітичної групи.
- 3.4 Систематичний аналіз суміші Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} -іонів.
- 3.5 Якісні реакції на катіони VI аналітичної групи.
- 3.6 Систематичний аналіз суміші Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} -іонів.
- 3.7 Систематичний хід аналізу суміші катіонів IV-VI аналітичних груп.
- 3.8 Систематичний аналіз суміші катіонів шести 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.

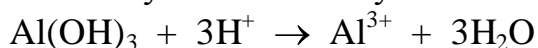
3.1 Якісні реакції катіонів IV аналітичної групи

Реакції Al^{3+} -іонів

36. Реакція з амоній гідроксидом. Водний розчин амоній гідроксиду осаджує з розчинів солей Алюмінію білий амфотерний осад алюміній гідроксиду:

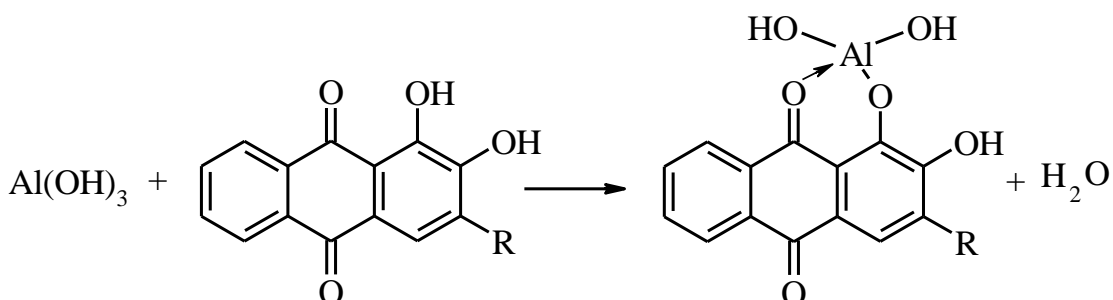
$$\text{Al}^{3+} + 3\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NH}_4^+$$

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 $C_H = 6,0$, суміш нагрівають суміш. 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+} -йонами 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 $R = -\text{SO}_3\text{Na}$):



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

Виконання реакції. До 3-5 крапель розчину, що аналізують, додають розчин NaOH з $C_{\text{H}}=2,0$ до сильнолужної реакції. Якщо випадає осад (присутні Fe^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} -йони), 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 $C_{\text{H}}=2$ поки не зникне фіолетове забарвлення. При наявності алюмінію (залежно від його концентрації) розчин забарвлюється в червоний колір або випадає червоний осад.

Цю реакцію можна виконувати краплинним методом. Для цього на смужку фільтрувального паперу наносять 1 краплю розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 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 (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 $C_{\text{H}}=1,0$. За наявності Al^{3+} -іонів з'являється рожеве кільце (рисунок 3.1).

38. Реакція з кобальт(II) нітратом. Кобальт нітрат при прожарюванні з солями Алюмінію утворює кобальт алюмінат синього кольору, який називають «тенаровою синню»:

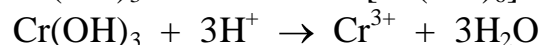
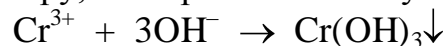


Виконання реакції. У фарфорову чашку вносять 3-4 краплі розчину солі Алюмінію, додають таку саму кількість розчину кобальт нітрату. Суміш випаровують і прожарюють до виділення газів. Спостерігають утворення кобальт алюмінату синього кольору.

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

Реакції Cr^{3+} -іонів

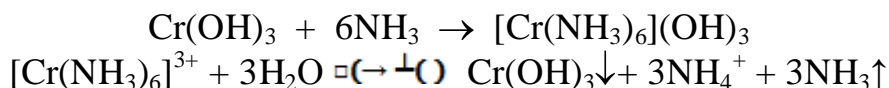
39. Реакція з лугами. Гідроксиди лужних металів осаджують $\text{Cr}(\text{OH})_3$ сіро-зеленого кольору, який розчиняється у надлишку лугів і в кислотах:



Виконання реакції. До 4-5 крапель розчину солі Хрому(III) краплями додають 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 амоніаком. Розчини амоніаку осаджують $\text{Cr}(\text{OH})_3$, який не розчиняється у солях амонію, але трохи розчиняється у надлишку амоніаку з

утворенням комплексного аміакату 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 перекисом або натрій перекисом. Реакція відбувається за рівнянням:



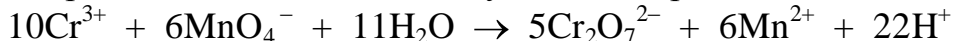
Виконання реакції. До 3-5 краплин досліджуваного розчину додають лугу до розчинення осаду Cr(OH)_3 , 5-7 краплин 3% розчину H_2O_2 або кристалик Na_2O_2 . Суміш нагрівають. Розчин забарвлюється в жовтий колір.

Якщо утворений розчин підкислити сульфатною кислотою, то H_2O_2 окиснюють хромат-іони до пероксиду CrO_5 синього кольору:



При додаванні до цього розчину етеру і струшуванні, шар етеру 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 хлорид на кислота окислюється перманганатом. Реакція відбувається за рівнянням:



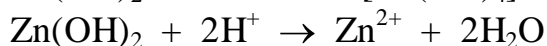
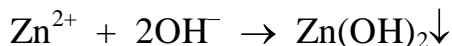
Виконання реакції. До 3-5 краплин досліджуваного розчину додають 3-5 крапель сульфатної кислоти з $C_H = 2$; 1 cm^3 розчину KMnO_4 з $C_H = 0,1$ і нагрівають суміш 4-5 хв. За наявності Cr^{3+} -іонів розчин забарвлюється в оранжевий колір. Після охолодження до суміші додають 2-3 краплі H_2O_2 , 0,5 cm^3 етеру або амілового спирту і збовтують. Шар етеру або амілового спирту забарвлюється в синій колір:



Реакція чутлива – 2,5 мкг і специфічна.

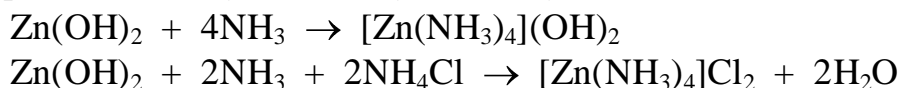
Реакції Zn^{2+} -іонів

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:

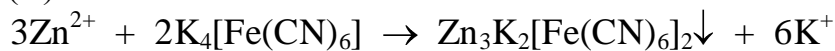


Виконання реакції. До 4-5 крапель розчину солі Цинку краплями додають розчин лугу до утворення осаду. Утворений осад ділять на дві частини і досліджують його розчинність у надлишку реактиву та в хлоридній кислоті.

44. Реакція з амоніаком. Амоніак утворює з катіоном Zn^{2+} осад гідроксиду, який розчиняється у надлишку амоніаку, а також в солях амонію:



45. Реакція з жовтою кров'яною сіллю $K_4[Fe(CN)_6]$. Жовта кров'яна сіль за наявності солей Цинку утворює білий осад калій цинк гексаціаноферату(II):

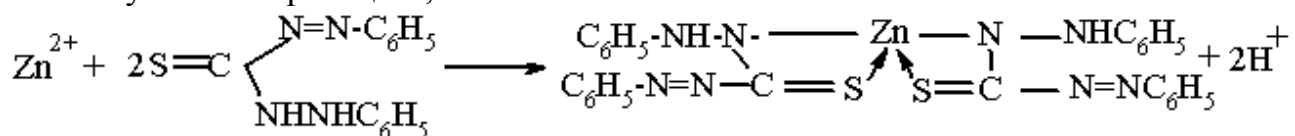


Реакція дозволяє відрізнити катіон Al^{3+} від Zn^{2+} , присутність іонів Cr^{3+} не впливає на перебіг реакції.

Виконання реакції. До 4-5 краплин розчину солі Цинку додають таку саму кількість реактиву $K_4[Fe(CN)_6]$, перемішують і нагрівають суміш до кипіння, при цьому утворюється білий осад, який не розчиняється в кислотах, але розчиняється в їдких лугах.

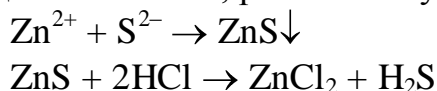
46. Реакція з дитизоном. При додаванні хлороформного розчину дитизону до водного розчину солі цинку ($pH > 7$) утворюється цинк дитизонат, який забарвлює хлороформний шар у червоний колір.

Чутливість реакції 0,025 мкг.



Виконання реакції. У пробірку вносять 4-5 краплин досліджуваного розчину, додають 1 см^3 ацетатного буфера (суміш рівних об'ємів розчинів ацетатної кислоти $C_n = 2$ і натрію ацетату $C_n = 2$), $1-2 \text{ см}^3$ розчину дитизону в хлороформі і збовтують суміш протягом 0,5-1 хв. Хлороформний шар забарвлюється в малиново-червоний колір.

47. Реакція з натрій сульфідом або амоній сульфідом. Натрій сульфід осаджує із водних розчинів солей цинку білий осад цинк сульфід, нерозчинний у оцтовій кислоті, розчинний у розведеній HCl :



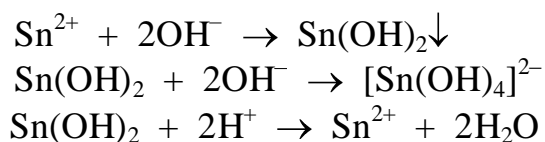
Виконання реакції. До 4-5 крапель розчину солі Цинку краплями додають таку саму кількість розчину натрій сульфідом або амоній сульфідом до утворення осаду. Утворений осад ділять на дві частини і досліджують його розчинність у хлоридній та ацетатній кислотах.

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

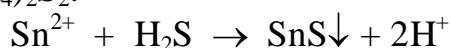
Реакції Sn²⁺-іонів

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

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

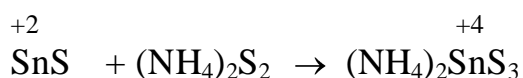


49. Реакція з H₂S. При пропусканні H₂S через розчини солей Станума(II), які підкислені хлоридною кислотою з C_H=2, утворюється темно-бурий осад SnS основного характеру, нерозчинний у лугах і сульфідах амонію та натрію, розчинний в (NH₄)₂S₂:

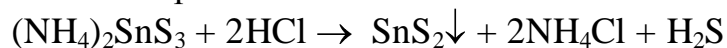


☞ SnS не розчиняється в розчинах сульфідів лужних металів і амонію, чим відрізняється від сульфідів Арсену.

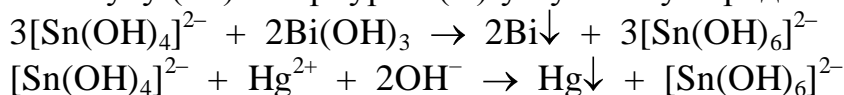
SnS легко окиснюється зокрема амоній полісульфідом, з утворенням тіосолей:



Тіосолі розкладаються мінеральними кислотами:



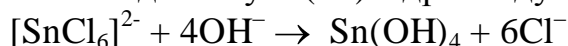
50. Реакції відновлення. Солі Станума(II) – сильні відновники, відновлюють солі бісмуту (III) і меркурію (II) у лужному середовищі:



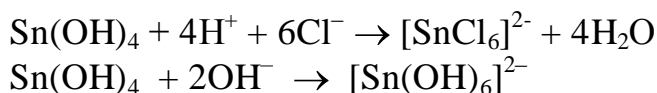
Утворюються чорні осади Bi і Hg.

Реакції Станума (IV) іонів

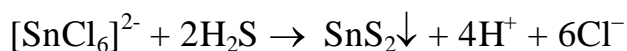
51. Реакція з їдкими лугами. Їдкі луги утворюють з йонами Станума (IV) білий драглистий осад Станума(IV) гідроксиду:



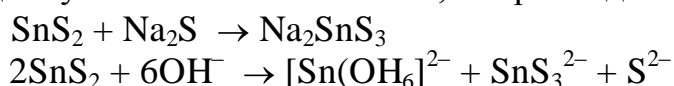
Осад розчиняється у концентрованій хлоридній кислоті та в надлишку лугу:



52. Реакція з H₂S. При пропусканні H₂S через розчини солей Станума(IV), які підкислені хлоридною кислотою з C_H=2, утворюється осад SnS₂:



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



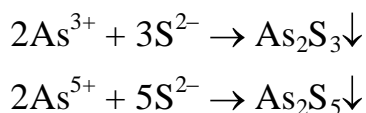
☝ На відміну від сульфідів Арсену, SnS_2 не розчиняється у $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

53. Реакція з купфероном $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{ONH}_4$.

Реактив утворює з станум (IV) у кислому середовищі малорозчинний осад. За допомогою цього реактиву можна кількісно осадити і вилучити станум (IV) від більшості інших елементів.

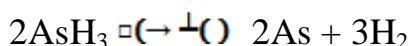
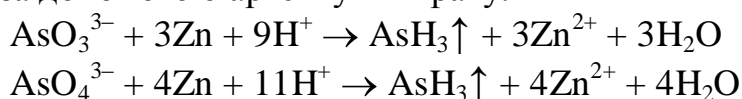
Реакції As(III) та As(V)

54. Реакція з сульфідами. У сильнокислотному середовищі сільфіди при взаємодії з солями Арсену утворюють жовті осад, 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 ($C_M=2$) 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 AgNO_3 . За наявності в розчині сполук арсену на фільтрувальному папері з'являється бура або чорна пляма Ag_3AsO_3 або Ag_3AsO_4 . 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 (C_м=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 H₂O₂ 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 H₂O₂, 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 – Станум реакцією 53 з купфероном.

3.3 Якісні реакції на катіони V аналітичної групи

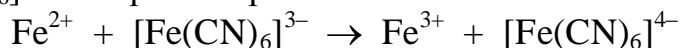
До п'ятої аналітичної групи входять катіони Fe²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Bi³⁺, Mn²⁺, Sb³⁺, Sb(V). Розглянемо якісні реакції тільки перших чотирьох катіонів, що продиктовано потребами досліджень в контрольно-аналітичних та біохімічних лабораторіях. Груповим реактивом на йони V аналітичної групи є сильні основи (NaOH, KOH), які осаджують всі перелічені йони у вигляді гідроксидів добре розчинних в кислотах, але нерозчинні у воді, амоніаку і лугах.

Реакції Fe²⁺-іонів

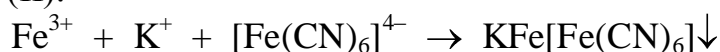
56. Реакція з калій гексаціанофератом(III) K₃[Fe(CN)₆].

☞ **Реакція характерна на йон Fe²⁺.**

K₃[Fe(CN)₆] або червона кров'яна сіль окиснює Fe²⁺ в Fe³⁺:



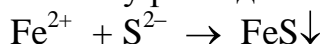
Fe³⁺-іони, які утворюються при цьому, взаємодіють з аніоном гексаціаноферату(II):



Сполука KFe[Fe(CN)₆] носить тривіальну назву «турнбулева синь». Реакція проводиться у кислому середовищі (рН=2,0). Чутливість реакції – 0,05 мкг.

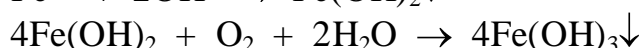
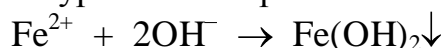
Виконання реакції. У пробірку додають 2-3 краплі розчину солі Ферума(II), 2-3 краплі хлоридної кислоти (для призупинення гідролізу) і 2-3 краплі розчину K₃[Fe(CN)₆]. Миттєво утворюється осад «турнбулевої сині».

57. Реакція з амоній сульфідом. Амоній сульфід утворює з Fe²⁺-іонами чорний осад, розчинний у розведених мінеральних кислотах:



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

58. Реакція з лугами. Гідроксиди лужних металів осаджують зелений осад Fe(OH)₂, який буріє на повітрі:



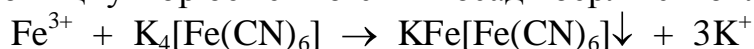
Виконання реакції. До 3-4 крапель солі Феруму(II) додають таку саму кількість розчину натрій гідроксиду. Частину отриманого осаду відливають в іншу пробірку і спостерігають за зміною забарвлення. До другої частини осаду додають хлоридної кислоти і спостерігають його розчинення.

Реакції Fe³⁺-іонів

59. Реакція з калій гексаціанофератом(II) K₄[Fe(CN)₆].

☞ Реакція характерна на йон Fe³⁺.

Калій гексаціаноферат(II) або жовта кров'яна сіль у слабкокислому середовищі утворює темно-синій осад «берлінської лазурі» (рисунок 3.2):



Реакція специфічна і чутлива (0,05 мкг); гранична концентрація – 1:1·10⁶; граничне розведення – 1000000.

Виконання реакції. На смужку фільтрувального паперу нанесіть краплину досліджуваного розчину, краплину розчину HCl (C_н=2) і краплину розчину K₄[Fe(CN)₆]. В присутності солей Феруму(III) утворюється синя пляма.

60. Реакція з тіоціанатом NH₄SCN (KSCN).

☞ Реакція характерна на йон Fe³⁺.

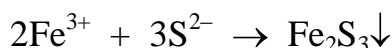
Калій (амоній) тіоціанат (роданід) при взаємодії з йонами Fe³⁺ у кислому середовищі утворює ряд розчинних комплексів забарвлених у криваво-червоного колір. Склад комплексу, що утворюється, непостійний, залежить від

концентрації Fe^{3+} і роданід-іонів, може коливатися від $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ до $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$.

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

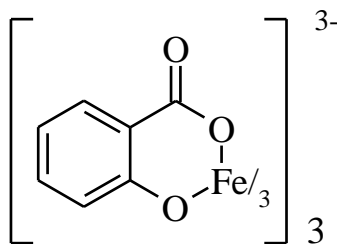
Виконання реакції. Додайте у пробірку 3-4 краплі розчину солі Fe^{3+} і 2-3 краплі хлоридної кислоти і 3-5 крапель розчину NH_4SCN (KSCN). З'являється криваво-червоне забарвлення (рисунок 3.3).

61. Реакція з амоній сульфідом. Амоній сульфід осаджує із розчинів солей Fe^{3+} осад чорного кольору, розчинний у мінеральних кислотах:

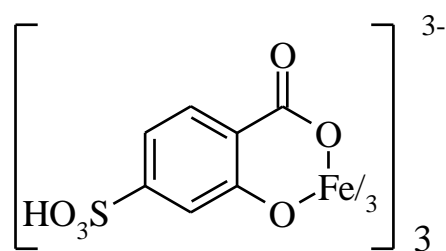


Виконання реакції. До 3-4 крапель розчину солі Fe^{3+} добавляють 2-3 краплі розчину амоній сульфиду. Приливають трохи хлоридної кислоти і спостерігають розчинення осаду.

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



Ферум (III) саліцилат

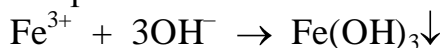


Ферум (III) сульфосаліцилат

Чутливість реакції 5-10 мкг.

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

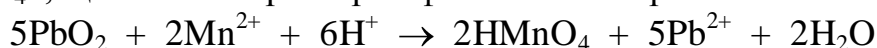
63. Реакція з лугами. Гідроксиди лужних металів осаджують із розчинів солей Fe^{3+} бурий осад, нерозчинний за звичайних умов у надлишку реагенту, але добре розчинний в мінеральних кислотах:



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:



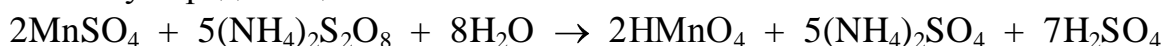
Реакція характерна, дозволяє виявити Mn^{2+} при наявності деяких інших катіонів. Заважають відновники (хлориди, броміди, йодиди).

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

Виконання реакції. У пробірку вмішують трохи PbO_2 або Pb_3O_4 і доливають 1 см^3 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.

65. Реакція з сильним окисником $(NH_4)_2S_2O_8$.

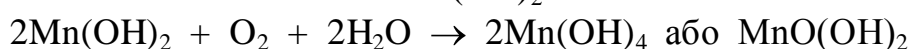
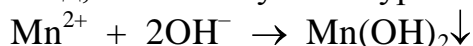
Амоній пероксодисульфат $(NH_4)_2S_2O_8$ окиснює Mn^{2+} -іон у MnO_4^- -іон у кислому середовищі:



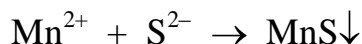
Виконання реакції. У пробірку вмішують 2-3 кристалики $(NH_4)_2S_2O_8$ додають $0,5\text{ см}^3$ нітратної кислоти ($C_H=2$) і 2-3 краплі розчину $AgNO_3$ ($C_H=0,1$). Суміш обережно нагрівають (не кип'ятять), у гарячий розчин занурюють скляну паличку змочену досліджуваним розчином і нагрівають пробірку до $50^\circ C$ 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. Амоній сульфід осаджує із розчину солей Mn^{2+} осад тілесного кольору, який розчиняється у розведених мінеральних кислотах:



68. Реакція за М.О.Тананаєвим. $[Ag(NH_3)_2]OH$ у лужному середовищі окислює йон Mn^{2+} до MnO_2 , відновлюючись при цьому до металічного срібла:

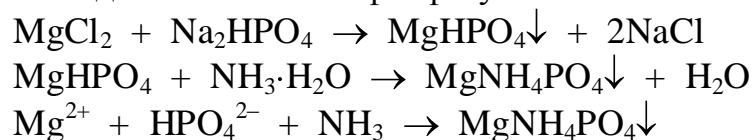


Виконання реакції. На фільтрувальний папір поміщають 1 краплю розчину $[Ag(NH_3)_2]OH$, декілька крапель лугу і 1 краплю розчину, який досліджують. При наявності Mn^{2+} -іонів з'являється чорно-бура пляма. Аміакат

срібла частково відновлюється на фільтрувальному папері і утворює темну пляму. Тому при виявленні мангану поряд з випробуванням досліджуваного розчину проводять паралельний дослід і обидві плями порівнюють. У присутності Мангану пляма досліджуваного розчину забарвлюється інтенсивніше, ніж пляма паралельного досліді.

Реакції Mg^{2+} -іонів

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

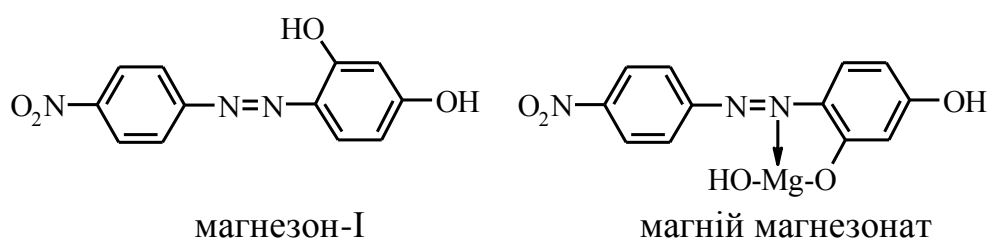


Сіль амоній хлорид додавають для того, щоб при дії амоніаку запобігти утворенню малорозчинного осаду $Mg(OH)_2$.

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 осаду $Mg(OH)_2$. До суміші додають при перемішуванні Na_2HPO_4 . Випадає білий кристалічний осад, який розчиняється в оцтовій та мінеральних кислотах.

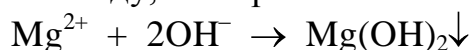
70. Реакція з магнезоном-І. Магнезон-І (п-нітробензеназорезорцин) здатний у лужному середовищі адсорбуватися на осаді $Mg(OH)_2$, змінюючи при цьому червоно-фіолетове забарвлення на синє забарвлення осаду:



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

Виконання реакції. На краплинну фарфорову з заглибинами пластинку наносять в одну з заглибин краплину розчину солі Магнію і додають 1-2 краплини лужного розчину магнезону-І. Стільки ж реактиву наносять поряд у другу заглибину пластинки. Залежно від кількості йонів 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 *o*-Оксихіноліном. *o*-Оксихінолін C_9H_6NOH в аміачному середовищі з йонами Mg^{2+} утворює зеленувато-жовтий кристалічний осад внутрішньо комплексної сполуки магній оксохінолінату $Mg(C_9H_6NO)_2 \cdot 2H_2O$. 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 додають краплями розчин амоніаку до появи слабкого запаху, нагрівають розчин до кипіння і додають до нього краплями 5% спиртовий розчин *o*-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.

☞ *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+} , додають 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 ($C_n=6$) 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 гідроген фосфатом та 70 з магнетоном I.

☞ *Відокремлення та виявлення йонів Mn^{2+} .* Осад 2 розчиняють при нагріванні у нітратній (але не хлоридній) кислоті з $C_n=2$, додавши 2-3 краплі розчину $NaNO_3$, і виявляють йон Мангану реакцією 64 з сильним окисником PbO_2 .

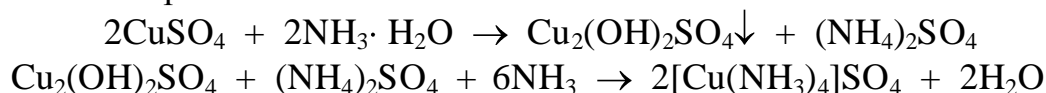
3.5 Якісні реакції на катіони VI аналітичної групи

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.

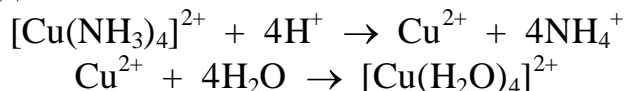
Реакції Cu^{2+} -іонів

73. Реакція з амоніаком. 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:



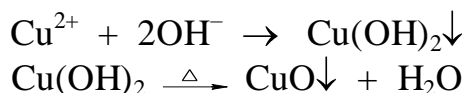
Тетраамінкупрум(II)-іон руйнується кислотами, внаслідок чого синє забарвлення переходить в блакитне:



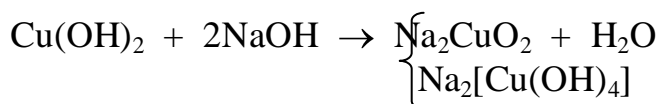
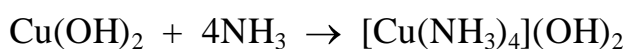
Заважають: Ni^{2+} , Co^{2+} .

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.

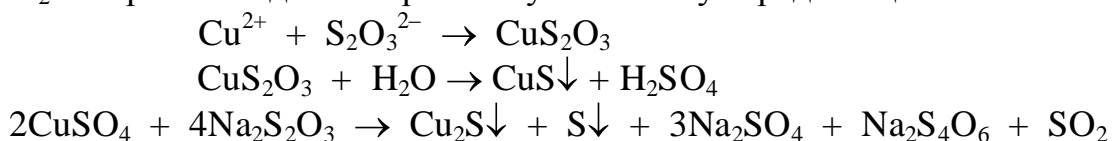
74. Реакція з лугами. Їдкі луги осаджують із водних розчинів солей Cu^{2+} блакитний осад, який при нагріванні розкладається з утворенням чорного осаду CuO :



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



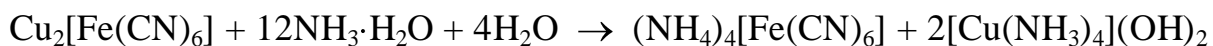
75. Реакція з натрій тіосульфатом. Натрій тіосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ осаджує чорний осад CuS при еквівалентному співвідношенні реагуючих речовин або осад Cu_2S і сірки за надлишок реактиву в кислому середовищі:



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 з $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ утворює з йонами Cu^{2+} червоно-бурий осад купрум гексаціаноферату(II), який не розчиняється у розведених кислотах, розчиняється у концентрованому розчині амоніаку): $2\text{CuSO}_4 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow + 2\text{K}_2\text{SO}_4$,



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.

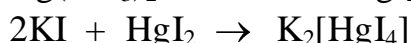
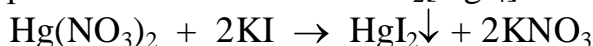
Реакції Hg^{2+} -іонів

77. Реакція з амоніаком. 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 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 Меркурію і таку саму кількість розчину KI . Випадає оранжево-червоний осад, розчинний у надлишку реактиву.

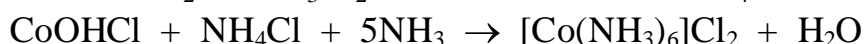
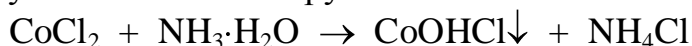
За наявності усіх катіонів Hg^{2+} -іони виявляють на фільтрувальному папері краплинним методом: на папір наносять краплю розчину калій йодиду, краплю розчину, який досліджують, утворюється червона пляма HgI_2 , яка залишається у центрі плями, при додаванні надлишку реактиву.

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: $\text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{HgO}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$

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

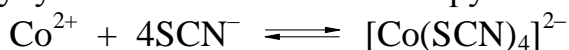
Реакції Co^{2+} -іонів

80. Реакція з амоніаком. 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 NH₄SCN. Амоній тїоціанат утворює з йонами Кобальт(II) комплексну сполуку синьо-блакитного кольору:



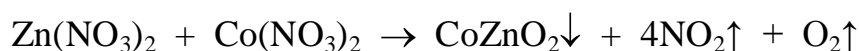
Чутливість реакції 0,5 мкг. Заважають: Cu²⁺, Fe²⁺, Bi³⁺-іони.

Виконання реакції. У пробірку наливають 2-3 краплі розчину солі Co²⁺, додають 2-3 кристалики сухої солі або 3-5 крапель насиченого розчину NH₄SCN (або KSCN) і 6-10 краплин амілового спирту і етеру (ефіру) (1:1), суміш збовтують, верхній шар забарвлюється у синій колір.

За наявності усіх катіонів Co²⁺-іони виявляють на фільтрувальному папері: наносять на папір краплю розчину NH₄SCN, краплю розчину, який досліджують, витримують папір у парі NH₃ і підсушують. За наявності Co²⁺-іонів периферична частина плями набуває синього забарвлення.

82. Реакція з розчинними сульфїдами. Сульфїди осаджують CoS чорного кольору. Свіжоосаджений CoS, розчиняється у мінеральних кислотах, але при стоянні від переходить у сульфїд іншої модифікації, який розчиняється в кислотах лише в присутності окиснювачів: $\text{Co}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{CoS}\downarrow$

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

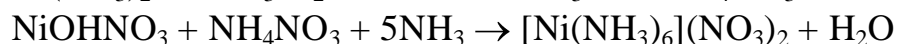
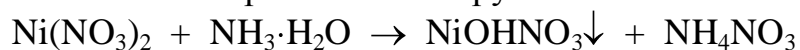


Заважають йони Алюмінію, утворюють кобальт алюмінат синього кольору.

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

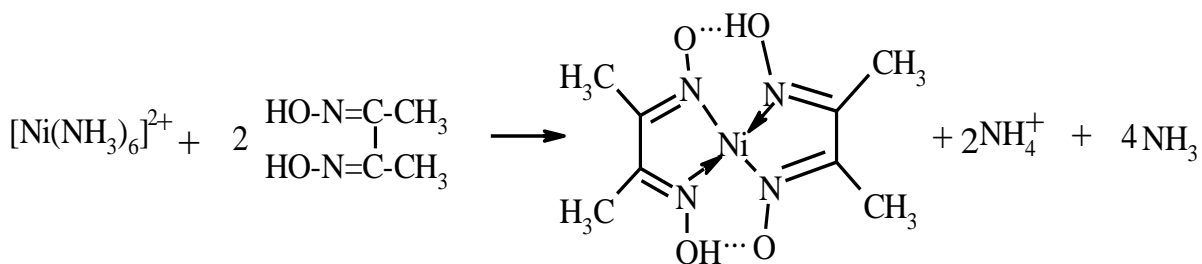
Реакції Ni²⁺-іонів

84. Реакція з амоніаком. Розчин амоніаку осаджує із розчинів солей Ni²⁺ 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 Чугаєва (діацетилдіоксимом). Діацетилдіоксим в розчині амоній гідроксиду утворює з йонами Ніколу(II) комплексну сполуку яскраво-червоного кольору: $\text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$



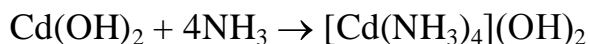
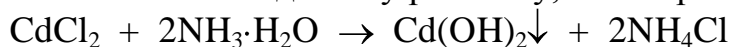
Чутливість реакції 0,16 мкг, гранична концентрація $-1:3 \cdot 10^5$, граничне розведення – 300000.

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 (рисунок 3.5).

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/

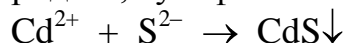
Реакції Cd^{2+} -іонів

86. Реакція з амоніаком. 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 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 утворює халатну 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 додають кілька крапель дитизону і $0,5 \text{ см}^3$ хлороформу або тетрачлоретану. 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, Ніколу і Кадмію 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 $C_{\text{H}} = 2,0$ до кислої реакції, додають 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 $C_{\text{H}} = 2$ 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 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 $C_{\text{H}} = 2$ 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 амоніаком 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 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 ($C_M=2$) до сильнолужної реакції (pH = 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 аміаку до появи запаху і кілька кристалів NH_4Cl і перемішують і відділяють осад (осад 2) від розчину (розчин 2) центрифугуванням.</p>	<p>☞ Розчин 1 містить $Na[Al(OH)_4]$, $Na_3[Cr(OH)_6]$, $Na_2[Zn(OH)_4]$, $Na_2[Sn(OH)_4]$, $Na_2[Sn(OH)_6]$, 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 промивають кілька разів розбавленим розчином амоніаку, розчиняють у нітратній кислоті і аналізують відповідно до систематичного аналізу катіонів V аналітичної групи (див. вище).</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 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$, а в осаді містяться $Co(OH)Cl$, $HgNH_2Cl$. 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 окремі 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 пробі досліджуваного розчину, то відсутні катіони Ag^+ , Hg_2^{2+} і, можливо, Pb^{2+} -іони. Якщо (в окремі пробі) при додаванні розчину NaOH і SnCl_2 не з'являється чорний осад, то відсутні катіони 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 $C_n=2$, 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.** З розчину 1 сульфатною кислотою з $C_n=2$ 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 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 аміаку, 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 см³ води і **в окремих пробах виявляють катіони I групи**. Для цього з фарфорової чашки 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. Яким чином можна вилучити осад CdS від осаду, що містить ZnS і Fe_2S_3 ?
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. Яким чином можна вилучити осад CdS від осаду, що містить Cr_2S_3 і MnS ?

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

План

- 4.1 Класифікація аніонів на аналітичні групи.
- 4.2 Якісні реакції аніонів I аналітичної групи.
- 4.3 Якісні реакції аніонів II аналітичної групи.
- 4.4 Якісні реакції аніонів III аналітичної групи.
- 4.5 Систематичний аналіз суміші 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	Солі Барію не розчинні у воді
II	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} та ін.	AgNO_3 за наявності розведеної HNO_3	Солі Аргентуму не розчинні у воді і розведеної HNO_3
III	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-	Групового реактиву немає	Солі 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.

Солі 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.

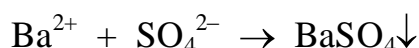
Першу групу аніонів у свою чергу можна поділити на три підгрупи. До першої підгрупи відносяться аніони, солі Барію яких погано розчиняються в мінеральних кислотах і воді. До цієї підгрупи належить лише сульфат-іон SO_4^{2-} .

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

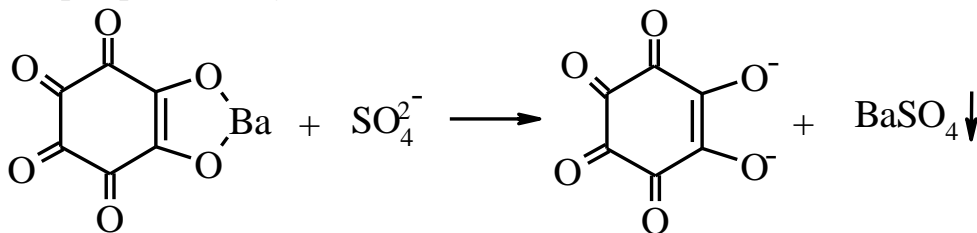
1. Реакція з солями Барію. З солями барію сульфати утворюють білий кристалічний осад, який не розчиняється у воді, кислотах і лугах:



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:

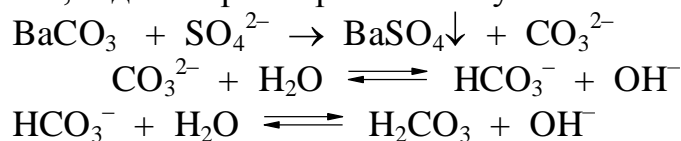


Чутливість реакції 5 мкг.

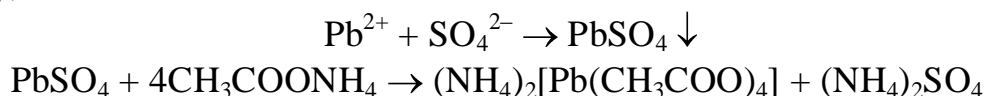
Виконання реакції. На шматочок фільтрувального паперу наносять краплю розчину барій дихлориду BaCl_2 і краплю розчину натрій родізонату або родізонової кислоти. Утворюється червона пляма барій родізонату. Пляму змочують розчином, який досліджують (1-2 краплі). За наявності сульфат-іонів SO_4^{2-} забарвлення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

3. Реакція з 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. За наявності SO_4^{2-} -іонів, індикатор забарвлюється у малиново-червоний колір:



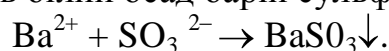
3 Реакція з плюмбум(II) нітратом. Плюмбум (II) нітрат з SO_4^{2-} -іонами утворює білий кристалічний осад, практично нерозчинний у воді та кислотах, добре розчинний в амоній ацетаті, завдяки утворенню стійкого ацетатного комплексу:



Виконання реакції. До 2-3 крапель розчину натрій сульфату додають 2-3 краплі розчину плюмбум(II) нітрату. Спостерігають утворення білого осаду.

Реакції сульфат-іонів SO_4^{2-}

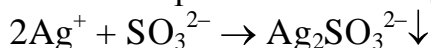
4 Реакція з груповим реактивом BaCl_2 . Барій хлорид осаджує з нейтральних розчинів сульфатів білий осад барій сульфату:



Осад розчиняється в розбавлених хлоридній і нітратній кислотах.

Виконання реакції. До 4 крапель натрій сульфату додають 4 краплі розчину барій хлориду. 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.

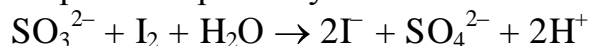
6. Реакція з аргентум нітратом AgNO_3 . Аргентум нітрат осаджує з нейтральних розчинів сульфатів білий кристалічний осад аргентум сульфату:



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_4^{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:

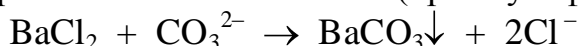


Реакція дуже чутлива.

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

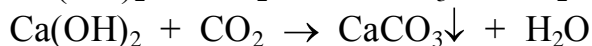
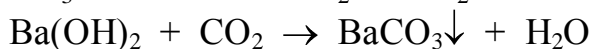
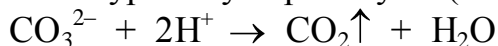
Виявлення CO_3^{2-} -іонів

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

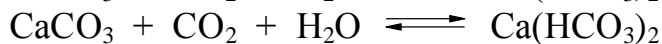
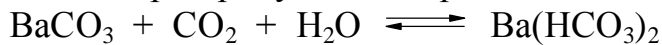


Виконання реакції. До 5 крапель розчину натрій карбонату додають 2-3 краплі розчину барій дихлориду і спостерігають розчинення осаду в кислотах з одночасним виділенням бульбашок газу.

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 :

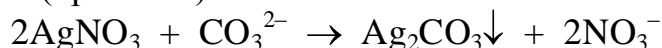


Заважають SO_3^{2-} -іони

Виконання реакції. У пробірку до 10 крапель розчину натрій карбонату додають 10 крапель розчину хлоридної кислоти, $C_M=2$. 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.

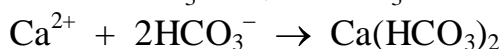
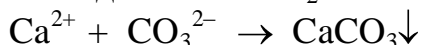
Реакція з аргентум (I) нітратом.

Аргентум (I) нітрат утворює з CO_3^{2-} -іонами білий осад, який розчиняється у кислотах (крім HCl):

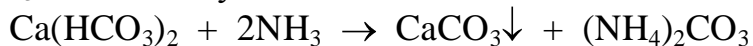


Виконання реакції. До 5 крапель розчину натрій карбонату додають 5 крапель розчину аргентум нітрату. Отриманий осад розділяють у дві пробірки і випробовують на розчинення в розбавленій нітратній кислоті та розчині амоніаку.

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

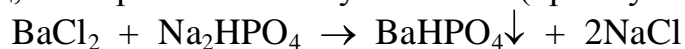


Осад CaCO_3 вилучають і до центрифугату додають розчин аміаку. За наявності HCO_3^- -іонів знову виділяється осад:



Виявлення PO_4^{3-} -іонів

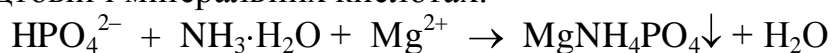
11. Реакція з барій дихлоридом. Барій дихлорид утворює з фосфат-іонами білий осад, який розчиняється у кислотах (крім сульфатної кислоти):



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

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

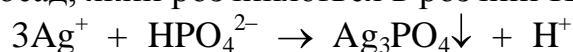
12. Реакція з магнезіальною сумішшю. Магнезіальна суміш ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) з аніоном PO_4^{3-} утворює білий кристалічний осад, який розчиняється в оцтовій і мінеральних кислотах:



Ця реакція характерна для фосфат-іонів.

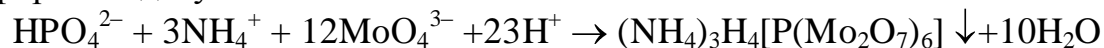
Виконання реакції. До 3 крапель розчину магній хлориду добавляють 2 краплі розчину амоніаку, $C_m=2$, 4 краплі розчину амоній хлориду і 2 краплі розчину натрій гідрогенфосфату. Спостерігають випадання білого осаду. Перевіряють розчинення утвореного осаду в кислотах.

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



Виконання реакції. До 4 крапель розчину натрію гідрогенфосфату або натрію фосфату добавляють 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 амоній-фосформолібдату:



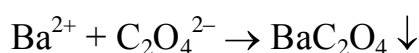
Осад розчиняється в розчинах лугів і амоніаку. Крім того, він розчиняється в надлишку фосфату лужного металу, тому реактив потрібно брати в надлишку. Йони SO_3^{2-} та інші відновники перешкоджають реакції.

Реакція дуже чутлива і характерна для фосфат-іонів.

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

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

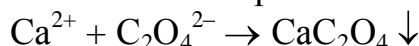
15. Реакція з BaCl_2 . Барій хлорид утворює з аніонами $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ білий осад барій оксалату:



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

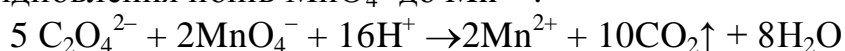
Виконання реакції. У пробірку вносять 5 крапель розчину оксалату і стільки ж реактиву. Отриманий білий осад розділяють у дві пробірки і перевіряють розчинність осаду в кислотах.

16. Реакція з кальцій хлоридом CaCl_2 . Кальцій хлорид 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 добавляють 4 краплі реактиву. Спостерігають випадання білого осаду і перевіряють розчинність його в хлоридній кислоті.

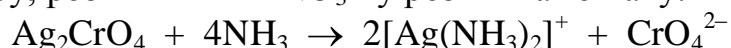
17. Реакція з калій перманганатом KMnO_4 . При нагріванні калій перманганату з амоній або калій оксалатом чи оксалатною кислотою в середовищі сульфатної кислоти спостерігається знебарвлення розчину внаслідок відновлення йонів MnO_4^- до Mn^{2+} :



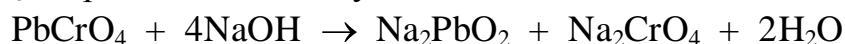
Виконання реакції. До 4 крапель розчину амоній або калій оксалату чи оксалатної кислоти добавляють 5 крапель сульфатної кислоти і суміш нагрівають до 70-80 °С. До отриманого гарячого розчину добавляють краплями розчин калій перманганату і спостерігають його знебарвлення.

Виявлення CrO_4^{2-} -іонів

18. Реакція з йонами Ag^+ , Ba^{2+} та Pb^{2+} . З йонами Ag^+ , Ba^{2+} та Pb^{2+} хромат-іон CrO_4^{2-} утворюють важкорозчинні сполуки: Ag_2CrO_4 – 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:

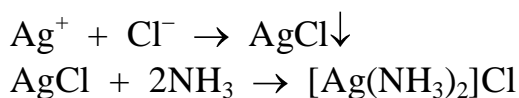


4.3 Якісні реакції аніонів II аналітичної групи

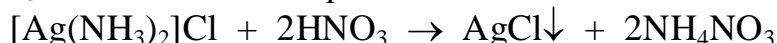
До другої групи аніонів належать йони, що утворюють з йонами Аргентуму солі, які погано розчинні у воді й нітратній кислоті: хлорид-, йодид-, бромід-, сульфід- та ін. Груповим реактивом на аніони II групи є нітрат Аргентуму у середовищі нітратної кислоти. Хлорид Барію не осаджує аніони II групи. Солі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

Виявлення Cl^- -іонів

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



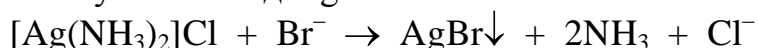
При дії HNO_3 комплексний іон розкладається:



☞ 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 і йодиду AgBr і 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 добавляють 2 краплі розчину аргентум нітрату. До утвореного білого осаду добавляють концентрований розчин амоніаку до повного розчинення осаду. Отриманий розчин підкислюють концентрованою нітратною кислотою і спостерігають випадання білого осаду.

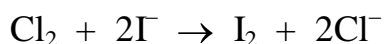
☞ Виявлення Cl^- -іонів за наявності Br^- і I^- -іонів. На відміну від AgCl ($\text{ДР} = 1,56 \cdot 10^{-10}$), AgI практично нерозчинний у розчині аміаку ($\text{ДР} = 1,5 \cdot 10^{-16}$), а AgBr ($\text{ДР} = 7,7 \cdot 10^{-13}$) розчиняється у розчині аміаку і заважає виявленню Cl^- -іонів аргентум (I) 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 . За 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:



Cl_2 виявляють за запахом або посинінням йод-крохмального паперу:



Заважають: Br^- , I^- -іони.

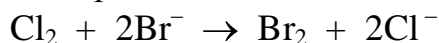
Виконання реакції. До суміші, що містить 4-5 крапель калій хлориду і 2-3 краплі розбавленої сульфатної кислоти, добавляють кілька крапель розчину KMnO_4 . Реакційну суміш нагрівають і спостерігають знебарвлення розчину.

Виявлення Br^- -іонів

21. Реакція з аргентум (I) нітратом. Аргентум (I) 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.

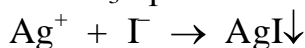
22. Реакції з сильними окисниками. Окисники типу KMnO_4 , MnO_2 , NaClO , хлорна вода у кислому середовищі окиснюють Br^- -іони до вільного бром, який добре екстрагується CCl_4 , CHCl_3 , CS_2 або етером (ефіром), забарвлюючи їх у бурий колір:



Виконання реакції. До 3-4 крапель натрій броміду додають 2-3 краплі розчину сульфатної кислоти, $0,5 \text{ см}^3$ органічного розчинника і 2-3 краплі хлорної води. Пробірку енергійно струшують і спостерігають забарвлення шару органічного розчинника в жовтий колір.

Виявлення Γ^- -іонів

23. Реакція з аргентум (I) нітратом. Аргентум (I) нітрат осаджує жовтий осад AgI , нерозчинний в HNO_3 і розчині аміаку, розчинний в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 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(II) нітратом або ацетатом. Солі Pb^{2+} осаджують жовтий осад PbI_2 :

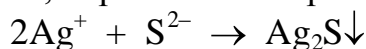


Осад розчиняється у гарячій воді і випадає при охолодженні у вигляді золотистих пластівців.

Виконання реакції. До 3 крапель розчину калій йодиду додають 2-3 краплі розчину солі Плюмбуму(II). До утвореного жовтого осаду додають 1 см^3 води, 2-3 краплі ацетатної кислоти і нагрівають суміш на водяному нагрівнику до повного розчинення осаду. Осад охолоджують і спостерігають утворення золотистих кристалів солі PbI_2 .

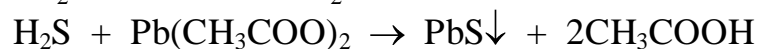
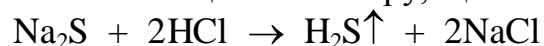
Виявлення S^{2-} -іонів

25. Реакція з аргентум (I) нітратом. Аргентум(I) нітрат утворює з сульфід-іонами чорний осад, нерозчинний у розведеній HNO_3 на холоді, розчинний при нагріванні, нерозчинний в розчині аміаку:



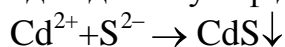
Виконання. До 2 крапель натрій сульфїду додають стільки ж аргентум нітрату. Спостерігають випадання чорного осаду і перевіряють розчинення осаду в розчині натрій тіосульфату.

26. Реакція з кислотами. Кислоти (сульфатна, хлоридна) при дії на сульфіді розкладають їх з утворенням H_2S , який виявляють за характерним запахом та почорнінням свинцевого паперу, що містить Pb^{2+} -іони:

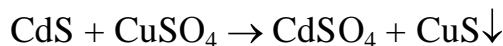


Виконання реакції. Реакцію виконують у витяжній шафі, оскільки **сірководень дуже отруйний**. У тигель вміщують кілька крапель розчину сульфідів і додають 2—3 краплі розбавленої H_2SO_4 або HCl . Зверху кладуть предметне скло з фільтрувальним папером, змоченим розчином солі Плюмбуму(II). Спостерігають почорніння папірця.

27. Реакція з солями Кадмію. Розчинні солі Кадмію утворюють із сульфідом яскраво-жовтий осад кадмій сульфід:



Якщо на отриманий осад подіяти розчином $CuSO_4$, він почорніє внаслідок утворення CuS :



☝ Реакція дуже характерна для сульфід-іонів.

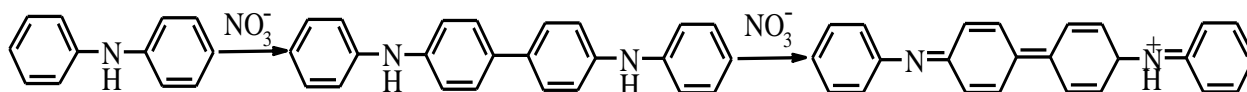
Виконання реакції. До 3 крапель розчину натрій сульфідів додають 3 краплі розчину солі Кадмію. Суміш центрифугують і центрифугат зливають. До осаду додають 2-3 краплі розчину купрум(II) сульфату. Спостерігають зміну яскраво-жовтого забарвлення осаду на чорне.

4.4 Якісні реакції аніонів III аналітичної групи

До третьої аналітичної групи відносять аніони NO_3^- , NO_2^- , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , CH_3COO^- . Ці аніони не осаджуються барій хлоридом і аргентум нітратом і, таким чином не мають групового реактиву. Крім CH_3COO^- -іонів, усі аніони цієї групи є аніонами-окиснювачами.

Виявлення NO_3^- -іонів

28. Реакція з дифеніламіном. Дифеніламін $(C_6H_5)_2NH$ у сильноокислому середовищі з NO_3^- -іонами утворює сполуку інтенсивно-синього кольору, яка при подальшому окисненні переходить у сполуку білого кольору:

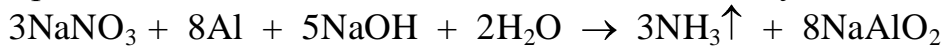


Реакція з дифеніламіном застосовується також для виявлення MnO_4^- та NO_2^- -іонів. Чутливість реакції 0,5 мкг.

Виконання реакції. У пробірку вносять кілька крапель розчину натрій нітрату і по стінках пробірки краплями додають розчин дифеніламіну. За

наявності в розчині аніонів NO_3^- на стінках пробірки утворюється сполука синього кольору. При збовтуванні розчину синє забарвлення зникає внаслідок подальшого окиснення дифеніламіну.

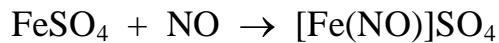
29. Реакція відновлення. При відновленні NO_3^- -іонів алюмінієм або цинком утворюється аміак, який виявляється вологим лакмусовим папером:



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



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

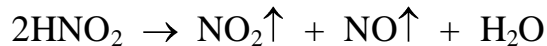
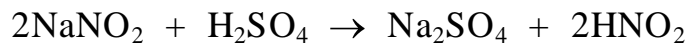


Чутливість – 2,5 мкг.

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

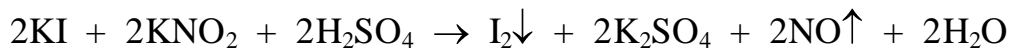
Виявлення NO_2^- -іонів

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



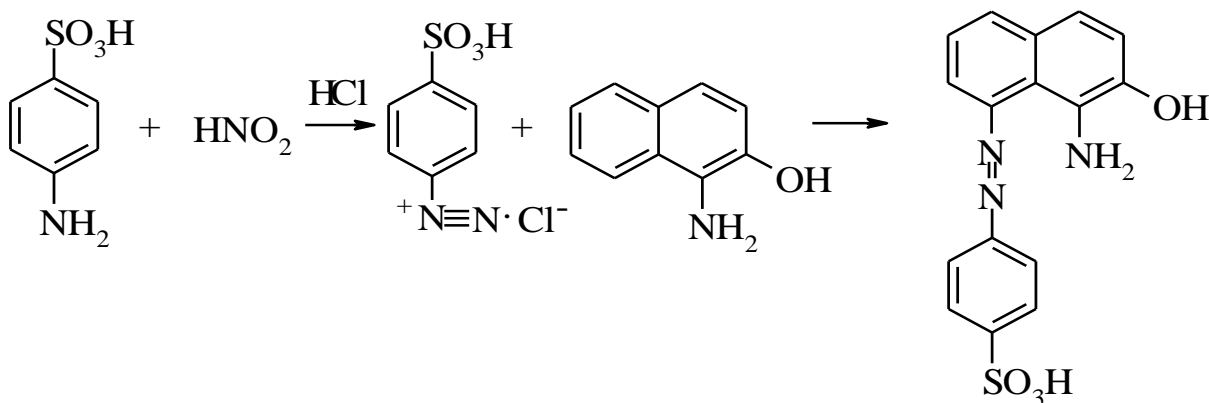
Виконання реакції. До 3 крапель розчину натрій нітриту добавляють 4 краплі розбавленої сульфатної кислоти. Бурий газ, що виділяється, зручно спостерігати на фоні білого паперу.

31. 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.

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



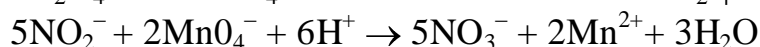
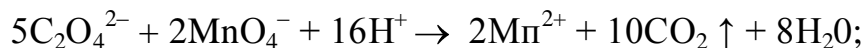
Чутливість реакції – 0,01 мкг.

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

33. 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 йонів Мангану(II):

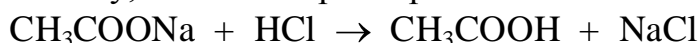


Виконання реакції. До 4 крапель оксалатної кислоти додають 5 крапель сульфатної кислоти і нагрівають суміш до 80°C . До гарячого розчину краплями додають розчин калій перманганату і спостерігають його знебарвлення.

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 йонів MnO_4^- зникає.

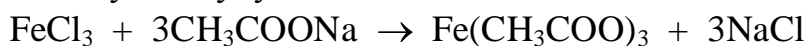
Виявлення CH_3COO^- -іонів

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



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

35. Реакція з ферум(III) хлоридом. Ферум(III) хлорид 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 додають 0,2 см³ розчину ферум(III) хлориду. З'являється червоно-буре забарвлення, яке зникає при додаванні розбавлених мінеральних кислот.

4.5 Систематичний аналіз суміші аніонів I – III аналітичних груп

➤ *Попередні випробування.*

☞ *Визначають реакцію середовища досліджуваного розчину.* Якщо середовище кисле (рН < 7), то відсутні CO₃²⁻, NO₂⁻, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻-аніони, солі яких розкладаються кислотами. Якщо реакція середовища лужна (рН >7), то можуть бути присутні всі ці та інші аніони. Тоді проводять попередні дослід. Для цього у пробірку вносять кілька крапель розчину, що аналізують, 0,5 см³ розчину сульфатної (сірчаної) кислоти з C_н=2, суміш перемішують, нагрівають. 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 тіосульфід-іонів або одного з них, запах оутц свідчить про наявність ацетат-іонів, бурий колір газу вказує на присутність нітрит-іонів. Якщо газів не виділяються, то такі аніони 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_н=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⁻, AsO₄³⁻-іонів.

☞ *Виявляють аніони-відновники.* До 0,25-0,5 см³ досліджуваного розчину додають розчин сульфатної (сірчаної) кислоти з C_н=2 до рН=7, потім ще 0,5 см³ надлишку кислоти і краплями розчин KMnO₄ з C_н=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 є оксалат-іони C₂O₄²⁻.

➤ *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 хлориду, перемішують з розчином і частину суміші відливають у чисту пробірку. До цієї проби додають хлоридної кислоти з C_н=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: SO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 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 1-19) на кожний аніон, відсутність якого не доведено.

☞ *Виявлення аніонів другої аналітичної групи.* До 0,25-0,5 cm^3 розчину додають 0,25-0,5 cm^3 розчину AgNO_3 . 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 20-28). Виявленню аніонів Cl^- , Br^- , I^- заважають аніони S^{2-} , які попередньо необхідно вилучити. Для цього до 0,25-0,5 cm^3 розчину ($\text{pH} = 7$ або $\text{pH} > 7$) приливають розчин ZnSO_4 , вміст пробірки нагрівають, осад ZnS відокремлюють фільтруванням і у фільтраті виявляють аніони Cl^- , Br^- , I^-

☞ *Аніони третьої аналітичної групи* виявляють індивідуальними реакціями (див. реакції 28-35).

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 AgNO_3 , є осадом AgCl ?
4. Які окисники можна використати для виявлення хлорид-іонів? Складіть рівняння реакцій окиснення хлорид-іонів манган(IV) оксидом та калій перманганатом.
5. Після дії на досліджуваній 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 AgNO_3 на досліджуваній розчин випадає світло-жовтий осад, який не розчиняється в розбавленій HNO_3 . 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 ПІДГОТОВКА ПРОБИ ДО АНАЛІЗУ ТА СИСТЕМАТИЧНИЙ АНАЛІЗ РЕЧОВИНИ

План

5.1 Відбір і підготовка проби для аналізу.

5.2 Систематичний аналіз невідомої речовини.

5.1 Відбір проби для аналізу

Важливою операцією при проведенні як якісного, так і кількісного аналізу 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*, а лабораторна проба, крім того, повинна бути такої маси (об'єму), яка дозволить провести весь аналіз. 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.

Відбір проби твердих матеріалів може включати такі операції, як дроблення (гірські породи, мінерали), розмелювання (руди), подрібнення (грунт), розпилювання або висвердлювання (метали, сплави), просіювання, змішування, поділ на фракції і. т. ін. Однак незалежно від способу пробовідбору важливо, щоб при обробці не відбувалося можливих змін у складі речовини.

Після відбору представничої проби суху 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. 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.

Перед проведенням аналізу тверду пробу необхідно висушити (повністю або до деякого постійного рівня) або визначити в ній вміст води. В іншому випадку не можна буде точно розрахувати в ній вміст компонентів.

Для газів і рідин неоднорідністю складу практично завжди можна знехтувати. Тому операції відбору проби для них зазвичай простіше, а її розмір – менше. Однак якщо рідина негомогенна, наприклад містить зважені тверді частинки (природні води), то потрібно її інтенсивно перемішати і швидко відібрати кілька окремих порцій в різних місцях (на різній глибині).

При аналізі промислових газів або розчинів бажано відбирати проби безпосередньо з технологічних потоків, безперервно або періодично. Деякі сучасні аналітичні методи дають можливість проводити пробовідбор і аналіз автоматично в режимі реального часу і здійснювати таким чином контроль і управління технологічними процесами.

Методи відбору проби різних матеріалів сильно відрізняються один від одного. При відборі проб керуються правилами, докладно описаними в ДСТУ, присвячених аналізу цих матеріалів.

Відбір проб атмосферного повітря

В основу методу відбору проб повітря покладено комбінований аспіраційний спосіб одночасного пробовідбору аерозолів і парів цих сполук за допомогою колекторного пристрою, що складається з фільтру і поглинального патрону, заповненого відповідним адсорбентом.

Установка для відбору проб складається з повітродувки (насосу, пілососа «Вихор» і т.д.), вимірювача витрати повітря (ротаметра), фільтроутримувача з фільтром, касети для твердих сорбентів.

Відбір проби повітря здійснюють протягом 30 хв. при швидкості пробовідбору 125 дм³/хв.

Відбір проб води

Прилади й пристрої для відбору проб води підрозділяються на автоматичні, напівавтоматичні і ручні. В даний час використовують в основному ручні пробовідбірники і батометр, 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 – після 10 хв. відкритого крану. Загальний обсяг проби не менше 1 дм³. З кожного досліджуваного джерела водопостачання має бути відібрано для аналізу не менше 2–3 проб. При необхідності проводять консервацію проб.



Рисунок 5.1 Батометр класичний БРМ: батометр Руттнера

Відбір проб ґрунтів і сніжного покриву

Аналіз ґрунту – сукупність операцій, які виконуються з метою визначення складу, фізікокомеханічних, фізико-хімічних, хімічних, агрохімічних і біологічних властивостей ґрунту.

При відборі проб ґрунту виділяється пробний майданчик, розміри якого залежать від типу і однорідності ґрунтового покриву, а також рельєфу місцевості. При однорідному складі ґрунту одну об'єднану пробу відбирають з площі 3 – 5 га, що є особливо характерним для лісостепових і степових районів. У лісовій зоні, а також інших районах із хвилястим рельєфом місцевості і неоднорідним ґрунтовим покривом, одна об'єднана проба відбирається з площі 1–3 га. У гірських районах, де велика комплексність ґрунту, об'єднана проба відбирається з площі 0,5–1 га. Для складання об'єднаної проби ґрунт відбирають за допомогою совка чи лопати по діагоналі 30 виїмок площею 10 × 10 см і глибиною до 5 см. Все це перемішують і методом квартування відбирають середню пробу (1 кг).

Відбір проб продуктів харчування

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).

Обсяг рідкої проби – не менше 1 дм³; маса твердої проби – 2 кг, у тому числі овочі та фрукти.

Для надійного визначення відібрані проби повинні бути проаналізовані протягом доби!

При підготовці харчових продуктів для аналізу відбирають тільки їстівні частини. Проби рідких продуктів перемішують у бутлях шляхом їх перевертання не менше 10–20 разів. 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 в'язких матеріалів відбирають після ретельного перемішування.

Загальні принципи підготовки проб до аналізу

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, що 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.

Основні етапи підготовки проб до аналізу включають: гомогенізацію, виділення аналізованих речовин, очищення і концентрування екстракту. Послідовність етапів і їх кількість визначаються видом проби, необхідним ступенем очищення і зазвичай складають 5–6 стадій.

Методи розділення і концентрування

Розділення – це операція (процес), в результаті якого компоненти, що становлять вихідну суміш, відокремлюються один від одного.

Концентрування – операція (процес), в результаті якого підвищується відношення концентрації або кількості мікрокомпонентів до концентрації або кількості макрокомпонентів.

Необхідність розділення і концентрування може бути обумовлена наступними факторами:

- проба містить компоненти, які заважають визначенню;
- концентрація визначуваного компоненту нижче межі виявлення даним методом;
- визначувані компоненти нерівномірно розподілені в пробі;
- відсутні стандартні зразки для градування приладів;
- проба високотоксична, радіоактивна або дорога.

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: I – водною та II – органічною, внаслідок різної розчинності речовини у воді та органічному розчиннику. Тобто, 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 :

$$K_D = [C_{II}] / [C_I] \quad (5.1)$$

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, а, отже, і розділення теоретично неможливе. Ефективність вилучення речовини А з однієї фази в іншу можна охарактеризувати двома факторами: повнотою вилучення R_n і ступенем відокремлення домішок R_c :

$$R_n = x/x_0 \quad (5.2)$$

$$R_c = y/y_0 \quad (5.3),$$

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

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

5.2 Систематичний аналіз невідомої речовини

Першим етапом якісного дослідження складного матеріалу є попередні досліди, 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 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. Вибравши розчинник, розчиняють 0,5-1 г проби в 20-25 см³ води або кислоти.

Розглянемо аналіз зразка розчинного у воді.

☞ *Розчинення у воді.* Пробують розчинити зразок у холодній, якщо не розчиняється 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 додають 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 та концентрованому розчині аміаку, то це свідчить про наявність катіонів п'ятої V аналітичної групи (Fe²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Bi³⁺, Mn²⁺) (див. систематичний аналіз V групи катіонів), але якщо утворений осад розчиняється у надлишку аміаку, то це свідчить про наявність катіонів шостої аналітичної групи.

☞ *Дослідження на катіони шостої аналітичної групи*

До 0,5 см³ розчину, що аналізують, додають краплями розчин аміаку. Якщо утворюється осад, який розчиняється у надлишку аміаку, 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 додають 0,5 см³ розчину BaCl₂. Якщо осад випадає, то це свідчить про наявність аніонів першої аналітичної групи (див. систематичний аналіз суміші аніонів).

☞ *Дослідження на аніони другої аналітичної групи.*

До 0,5 см³ розчину приливають 0,5 см³ розчину нітратної (азотної) кислоти з C_H= 2 і краплями розчин AgNO₃. Випадання осаду свідчить про наявність аніонів другої аналітичної групи.

☞ *Дослідження на аніони третьої аналітичної групи.*

Якщо від дії розчинів BaCl₂ і AgNO₃ осад не випав, 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 (C_H=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, сульфідів 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 сульфід Купруму, Гідраргіруму, Бісмуту. Тому, незалежно від проб із хлоридною кислотою, другу частину речовини розчиняють в нітратній кислоті.

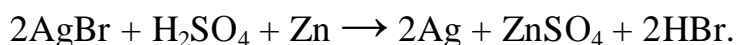
В обох випадках слід позбутися надлишку введеної кислоти випаровуванням, бо цей надлишок заважатиме осадженню сульфідів деяких металів сірководнем. Але випарювання хлориднокислих розчинів може призвести до втрати ряду елементів, хлориди яких леткі, наприклад AsCl₃, HgCl₂ та ін.

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

Якщо в попередніх дослідах встановлено розчинність зразка в кислотах, 0,5 г речовини обробляють розчином нітратної кислоти ($C_H=2$) (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 ($C_H=2$). 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.

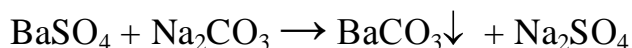
Частина проби, що не розчиняється в нітратній кислоті або в суміші нітратної і хлоридної кислот, може складатися з галогенідів Аргентуму: $AgCl$, $AgBr$, AgI , сульфатів Барію, Стронцію і Плюмбуму, прожарених або природних оксидів Алюмінію, Феруму(III), Хрому(III), Стануму(IV), оксиду Силіцію(IV), деяких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

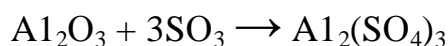
Сульфати барію і стронцію кип'ятять з розчином соди:



Таку обробку повторюють кілька разів, декантуючи щоразу розчин з осаду і додаючи свіжий розчин соди. Осад карбонатів промивають водою і розчиняють у хлоридній кислоті ($C_H=2$), після чого виявляють катіони Барію і Стронцію характерними реакціями.

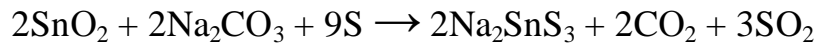
Плюмбум(II) сульфат розчиняють у 30% розчині амоній ацетату, а потім виявляють катіони Плюмбум(II) за допомогою розчину хромату Калію.

Нерозчинні оксиди Алюмінію, Феруму(III) змішують з надлишком $KHSO_4$, нагрівають суміш до температури $500-600^\circ C$ 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:



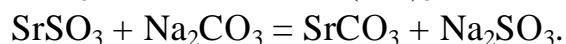
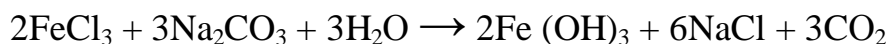
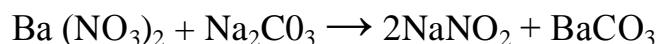
Сплав розчиняють у гарячій воді й досліджують розчин тіосолей за звичайною схемою аналізу катіонів V групи.

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 ($C_n=2$ 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.

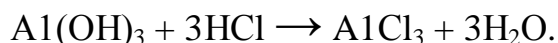
Добутий таким чином розчин досліджуваної речовини в кислотах, не можна безпосередньо використати для аналізу аніонів. З одного боку, ряд аніонів при обробці зразка кислотами втрачається у вигляді газів, наприклад SO_2 , H_2S , CO_2 та ін. Крім того, виявленню аніонів часто заважають присутні в розчині катіони. Тому для аналізу на аніони приготують спеціальний розчин: до досліджуваного розчину або твердої речовини добавляють 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: $\text{NaAlO}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaCl}$

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



З другого боку, можна втратити деякі аніони внаслідок їх розкладання кислотами, наприклад: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Нейтралізований розчин відфільтровують від осаду, а фільтрат використовують для виявлення аніонів за схемою систематичного 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 I^- , Br^- виявляють, як описано в аналізі суміші аніонів II аналітичної групи.

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?*

6 ОСНОВИ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ

План

- 6.1 Класифікація методів кількісного аналізу.
- 6.2 Сутність гравіметричного методу та сфери його застосування.
- 6.3 Посуд і обладнання для гравіметричного аналізу.
- 6.4 Важливі операції гравіметричного аналізу.
- 6.5 Обчислення у гравіметрії.
- 6.6 Типи похибок. Визначення величини випадкової похибки.
- 6.7 Приклади гравіметричних визначень.

6.1 Класифікація методів 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 установа 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 гідроксид-іонами з утворенням молекули води. Метод застосовується для визначення кислот, лугів та солей слабких кислот і сильних основ, слабких основ і сильних кислот;
- метод осадження і комплексоутворення, в основі якого лежать реакції утворення малорозчинних або комплексних сполук;
- метод окиснення-відновлення, який базується на змінній 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 реактиву), *кондуктометричні* (точку еквівалентності встановлюють за зміною електропровідності розчину, цій точці відповідає мінімум електропровідності) та *амперометричні* (вимірюють силу струму в процесі добавляння до розчину реактиву) 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, кулонометричні, вольтамперометричні, електрогравіметричні), також *оптичні* (ґрунтуються на вимірюванні ефектів взаємодії речовин з електромагнітними хвилями оптичного діапазону) та *хроматографічні* (ґрунтуються на розділенні й аналізу суміші газів, рідин або розчинів за допомогою адсорбційних процесів) методи.

Фізичні методи дослідження ґрунтуються 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.

6.2 Сутність гравіметричного методу та сфери його застосування

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

✓ методи відгонки – цими методами 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 компоненту визначають за втратою ваги. Так можна визначити вологість продовольчих товарів (наприклад, макаронних виробів, хліба тощо).

✓ методи 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 $Al(OH)_3$. Під час прожарювання цей гідроксид втрачає воду і перетворюється на оксид Al_2O_3 , який і зважують. Тобто гравіметричною формою буде Al_2O_3 , а не осаджена в процесі реакції сполука $Al(OH)_3$.

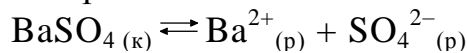
В окремих випадках осаджуваною і гравіметричною формою буває одна й та сама речовина. Наприклад, йони Ba^{2+} осаджують із розчину сульфатною кислотою у формі $BaSO_4$. Під час прожарювання склад осаду залишається незмінним, тому і зважують Ba^{2+} у такій самій формі, як і осаджують.

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 за 10^{-6} моль/л. Якщо при гравіметричному визначенні утворюється осад, розчинність якого дорівнює 10^{-6} (або менше), то надлишок осаджувача не потрібний, і такий осад можна промивати водою. Якщо розчинність більша за 10^{-6} , 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-} -йонів.

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



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

$$DP_{BaSO_4} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-10}$$

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

Обчислюють розчинність $BaSO_4$ у грамах, яка складає:

$m = v \cdot M$; $m = 1,0 \cdot 10^{-5} \cdot 233 = 0,00233$ 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 промивання повинна складати 10^{-4} моль/л і більше. Звичайно для осадження використовують приблизно 0,1 н розчин барію хлориду, при таких умовах йонів SO_4^{2-} залишається в розчині зовсім невелика кількість, а саме: $[\text{SO}_4^{2-}] = DP_{\text{BaSO}_4} / [\text{Ba}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-10} / 10^{-1} = 10^{-9}$ 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 фільтра, слабо адсорбують з розчину сторонні речовини і легко відмиваються від різних забруднень. Дрібнозернисті осадки можуть проходити крізь пори фільтра, 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 перетворюються 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 (IV) оксид 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 вмісту вологи у м'ясних продуктах, молоці, сирі, крупі та хлібобулочних виробах або золи в борошні тощо;
- ✓ у санітарно-гігієнічних дослідженнях, наприклад, визначення ступеня запилення повітря у спортивних залах, 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.

6.3 Посуд і обладнання для гравіметричного аналізу

Для гравіметричного аналізу використовують такий хімічний посуд і обладнання (рисунок 6.1):

- ☞ *хімічні склянки*. У гравіметричному аналізі використовують тонкостінні склянки (з носиком) з термічно стійкого 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*. Фарфорові тиглі для нагрівання на газовому пальнику закріплюють у трикутнику, виготовленому з фарфорових трубочок, насаджених на плетену дротинку;
- ☞ *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 на повністю і залишають так на 2-3 хв, поки тиск в ексикаторі не зрівняється з тиском зовнішнього повітря.
- ☞ *електричні сушильні шафи* призначені для висушування посуду, осадів і зразків досліджуваної речовини. Температура в них змінюється від 20 до 300 °С.

☞ *електричні муфельні печі* призначені для прожарювання осадів у тиглях. Температура в муфельних печах може досягати 800-1200 °С;

☞ *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 відмінні деякими деталями, але принцип будови і правила роботи з ними однакові і наводяться в технічному паспорті, який додається до приладу.



а



б



в



г



д



е



ж



з



и

а – тиглі; б – бюкс; в, г – тигельні щипці; д – фарфоровий трикутник;

е – ексикатор; ж – сушильна шафа; з – муфельна піч; и – аналітичні терези системи ТЛР-200

Рисунок 6.1 – Хімічний посуд та обладнання, яке використовується в гравіметричному аналізі

6.4 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 спеціальними щіточками – йоржиками. Якщо механічно бруд не можна видалити, тоді посуд миють спеціальними розчинами хімічних реактивів. Розчини вибирають залежно від характеру забруднення. Жирний посуд миють *хромовою сумішшю*. Для виготовлення 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, за якої 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 ексикаторі 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 виділиться.

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

Кристалічні осадки 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, осаджувану й гравіметричну 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 для фільтрування використовують незолені паперові фільтри (маса золи після спалювання менша ніж 0,0001 г). Точну масу золи зазначено на кожній пачці фільтрувального паперу. Дрібнозернисті кристалічні осад (BaSO_4 , CaC_2O_4) фільтрують крізь найщільніший фільтр (синя стрічка на пачці з фільтрами), більшість осадів – крізь фільтри середньої щільності (біла стрічка), аморфні осад – 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 змочують водою, перевіряють чи добре він укладений у лійку. Для прискорення фільтрування фільтр можна зробити складчастим (рисунок 6.2).



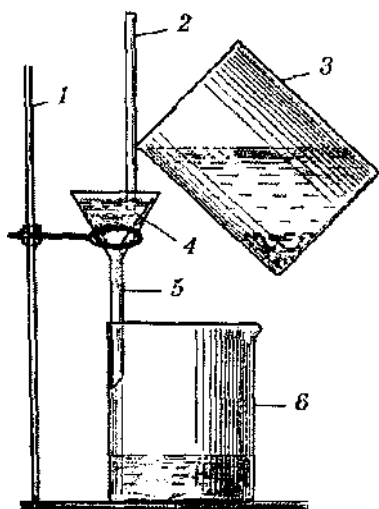
Рисунок 6.2 – Фільтр складчастий

Лійку з фільтром вміщують у кільце штатива, підставивши під неї чисту склянку так, щоб зрізаний кінець лійки торкався стінок склянки (рисунок 6.3). 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.

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 методом *декантації* (рисунок 6.4).

Для цього скляну паличку кладуть на стакан. Стакан, притримуючи паличку, нахиляють над лійкою так, щоб паличка, що лежить на ньому, одним

кінцем торкалася фільтра. 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 фільтра. Промивну рідину доливають з промивалки малими порціями так, щоб скаламутити осад і злити його на фільтр. Промивання найчастіше здійснюють дистильованою водою, якщо за методикою визначення не передбачена інша рідина.



1 – штатив; 2 – скляна паличка; 3 – склянка з осадом; 4 – паперовий фільтр; 5 – лійка; 6 – склянка для фільтрату
Рисунок 6.3 – Фільтрування крізь паперовий фільтр

Коли весь осад перенесений на фільтр, то залишки осаду, які щільно пристали до стакана та скляної палички і не змиваються промивною рідиною, можна витерти клаптиком беззольного фільтра. Спочатку клаптиком фільтру витирають скляну паличку, а потім за допомогою палички цим фільтром витирають стінки стакана. 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 фільтра, 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 стакана 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.

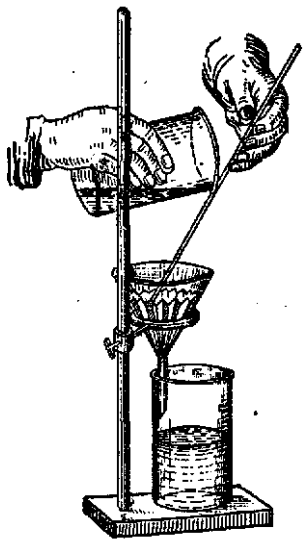


Рисунок 6.4 – Промивання осаду

Перевірка на повноту осадження.

Обмивають носик лійки 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.

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 6.1 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 6.1 и) або на фарфоровий трикутник (рисунок 6.1. д), якщо прожарювання ведуть на пальнику. На початку прожарювання осаду треба забезпечити повноту згорання фільтра, для чого 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 6.1 в, г) переносять в ексікатор для охолодження, після чого

зважують на аналітичних терезах. Прожарювання і зважування осаду повторюють до сталою маси.

6.5 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 бокситу – 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 компонента 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: $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2$.

Матеріал такого складу називається ортоклазом.

6.6 Типи похибок. Визначення величини випадкової похибки

Під час проведення будь-якого аналізу виникають похибки вимірювань. Похибки вимірювань, залежно від їх причин виникнення, поділяють на *систематичні* та *випадкові*. *Систематичні похибки* пов'язані з недоліками обладнання або методики, яка використовується. Прикладами джерел систематичних похибок є неправильні терези або погано градуйовані прилади, низька техніка виконання експерименту, наприклад, втрата частини зразка або наявність домішок в стандартній речовині, помилки методики експерименту тощо. *Випадкові похибки* – неупорядковані відхилення значень, які відрізняються від істинного значення. Вони зумовлені, наприклад, неможливістю визначення точного розташування стрілки між рисками шкали приладу, точного моменту зміни кольору індикатору і т.д. Випадкові похибки виникають при хаотичній зміні інструменту вимірювання, зміні спостерігача. Саме випадкові похибки піддаються обробці шляхом статистичного аналізу.

Визначення величини випадкової похибки

Під час обробки експериментальних даних обчислюють:

✓ середнє арифметичне $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_i$; (6.1.)

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

✓ стандартне відхилення:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (6.2)$$

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:

$$S_{\bar{x}} = S / \sqrt{n} ; \quad (6.3)$$

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

✓ визначають ймовірну випадкову похибку:

$$E = S_{\bar{x}} t \quad (6.4)$$

де t -критерій Стьюдента або ймовірність того, що відхилення окремого вимірювання не перевищує деякої заданої величини, t знаходять за таблицею 6.1.

Таблиця 6.1 – Значення t -критерію 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
----	------	------	------	------	------	------

Ймовірна випадкова похибка визначає надійний інтервал, на якому перебуває величина, яку слід визначити, $x = \bar{x} \pm E$. Користуючись даними таблиці 6.1, знаходимо, що в наведеному вище прикладі при вірогідності 0,95 істинне значення вимірюваної величини знаходиться у межах:

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

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:

$$t = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{\sqrt{\frac{[(n)_x - 1]S_x^2 + [(n)_y - 1]S_y^2}{(n)_x + n_y - 2} \cdot \frac{(n_x + n_y)}{n_x n_y}}} \quad (6.5)$$

Отриманий t-критерій порівнюють з його табличним значенням при відповідному числі ступенів свободи і ймовірності 0,95. Якщо розраховане 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 розрахунку t-критерію:

При проведенні аналізу речовини двома методами були отримані наступні результати: $\bar{x} = 98,1$; $S_{\bar{x}} = 0,08$; $n_x = 6$; $\bar{y} = 97,5$; $S_{\bar{y}} = 0,20$; $n_y = 6$.

Визначаємо експериментальне значення t-критерію:

$$t_{\text{експ.}} = \frac{98,1 - 97,5}{\sqrt{\frac{[(6 - 1)0,08^2 + (6 - 1)0,2^2](6 + 6)}{(6 + 6 - 2)6 \cdot 6}}} = \frac{0,6}{0,087} = 6,9$$

Табличне значення $t_{0,95}$ при $f = 6 + 6 - 2 = 10$ дорівнює 2,23. Оскільки $6,9 > 2,23$ та $t_{\text{експ.}} > t_{\text{табл.}}$, то методи неадекватні і значно відрізняються один від одного.

Методами математичної обробки також встановлюють грубі помилки – промахи – результати вимірів, які значно відхиляються від інших. Промахи визначають, використовуючи Q-критерій (таблиця 6.2). Для обробки за Q-критерієм результати вимірювань розташовують у зростаючий ряд і визначають $Q_{\text{експ.}}$ за формулою:

де – $x_{\text{пр.}}$ – результат, який можна вважати промахом;
 x_{α} – результат, найближчий до промаху;

X_{\max} та X_{\min} – максимальне та мінімальне значення в ряду.

Отримане значення $Q_{\text{експ.}}$ порівнюють з табличним (таблиця 6.2) при даному числі дослідів n . Якщо $Q_{\text{експ.}} > Q_{\text{табл.}}$, то має місце промах. Промахи звичайно відкидають.

Таблиця 6.2 – 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 розрахунку Q-критерію:

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 6.6 розраховуємо $Q_{\text{експ.}}$:

Отримане значення $Q_{\text{експ.}}$ порівнюють з $Q_{\text{табл.}}$. $Q_{\text{табл.}}$ при $n=5$ та ймовірності 0,95 дорівнює 0,64. Оскільки $0,65 > 0,64$ і $Q_{\text{експ.}} > Q_{\text{табл.}}$, 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 15,6 та 15,0%. 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 ($n=2$; $f = 2 - 1 = 1$):

$$\bar{x} = \frac{1}{2}(15,6 + 15,0) = 15,3.$$

Відхилення дорівнюють $15,6 - 15,3 = 0,3$ та $15,0 - 15,3 = -0,3$;

$$S = \sqrt{\frac{(15,6 - 15,3)^2 + (15,0 - 15,3)^2}{2 - 1}} = 0,42;$$

$$S_{\bar{x}} = 0,42 \sqrt{2} = 0,298.$$

Визначаємо ймовірну випадкову похибку (при $\alpha=0,95$; $f=1$):

$$E = S_{\bar{x}} \cdot t = 0,298 \cdot 12,7 = 3,78.$$

E можна представити у відсотках: $E, \% = E \cdot 100\% / \bar{x} = 3,78 \cdot 100\% / 15,3 = 24,7\%$.

Для досягнення інтервалу довіри у 5% необхідно змінити t-критерій, який задається числом ступенів свободи f . Оскільки отриманий результат 24,7% приблизно у 5 разів перевищує необхідні 5%, то потрібна величина t-критерію повинна дорівнювати або бути менша наступного табличного значення: $t_{\text{табл.}} = 12,7/5 = 2,54$. За таблицею 6.1 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:

$$E = S_{\bar{x}} t = 0,298 \cdot 2,45 = 0,73$$

або у відсотках:

$$E, \% = E \cdot 100\% / \bar{x} = 0,73 \cdot 100\% / 15,3 = 4,77\%.$$

6.7 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 ексикаторі 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 ексикаторі 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:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_1 - m_2, \quad (6.7)$$

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:

(6.8)

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 °С. 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.

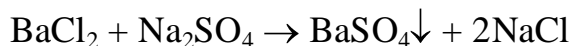
- Бюкс із кришкою висушують у сушильній шафі при температурі 105–110 °С упродовж 30–40 хв, охолоджують в ексікаторі до кімнатної температури, зважують на аналітичних терезах. Цю операцію повторюють доти, доки маса бюкса не буде сталою.
- Для визначення вологості хліба відбирають його м'якушку, подрібнюють, 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:

(6.9)

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 додають 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: в окремій пробірці до прозорого розчину над осадом додають кілька крапель BaCl_2 . 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^- або Ba^{2+} -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, тигель охолоджують в ексикаторі і зважують на аналітичних терезах. За знайденою масою барій сульфату обчислюють масову частку сульфату.

$$\omega(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{Mr(\text{SO}_4^{2-}) \cdot B}{Mr(\text{BaSO}_4) \cdot q} \cdot 100\%$$

де $M_r(\text{SO}_4^{2-})$ і $M_r(\text{BaSO}_4)$ – відповідно відносні молекулярні маси сульфат-іона і барій сульфату; V – 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 методику визначення вологості речовин методом гравіметрії.*
- 10. Які типи похибок можуть виникати при проведенні кількісного аналізу?*

7 ТИТРИМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ

План

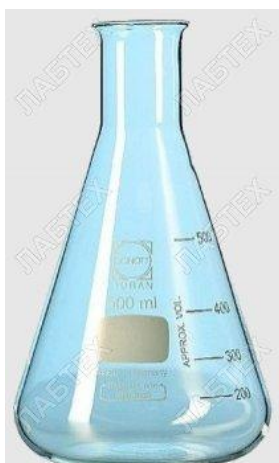
- 7.1 Посуд для об'ємного аналізу.
- 7.2 Приготування робочих розчинів.
- 7.3 Розрахунки в титриметрії.
- 7.4 Точка еквівалентності.
- 7.5 Встановлення точки еквівалентності за допомогою індикаторів.

7.1 Посуд для об'ємного аналізу

Для проведення титриметричного аналізу необхідні (рисунок 7.1):

- *Колби* (конічні, плоскодонні) – скляний посуд різної місткості (25–1000 см³) для зберігання розчинів.
- *Колби мірні* – колби певної місткості (25, 50, 100, 500, 1000 см³), які слугують для приготування титрованих розчинів.
- *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).
- *Бюретки* – скляні градуйовані трубки місткістю 10–50 см³, нижній кінець яких звужений і має скляний кран з піпеткою або з'єднаний з піпеткою за допомогою гумової трубки. Бюретки використовують для *титрування*, тобто поступового добавлення титрованого розчину до досліджуваного розчину і точного вимірювання його об'єму. Об'єм вилитої з бюретки рідини визначають за різницею рівнів її до і після титрування, відлік якого проводять за нижнім меніском для безбарвних розчинів і за верхнім – для забарвлених. Для особливо точних вимірювань невеликих об'ємів використовують мікробюретки місткістю 1–2 см³ з поділками 0,01 або 0,02 см³.
- *Циліндри мірні* – товстостінний скляний посуд з поділками по висоті посудини, місткістю від 10 см³ до 2 дм³, якими користуються для приблизного вимірювання об'єму розчину. Для точного вимірювання об'ємів мірні циліндри непридатні.

Для подрібнення твердих речовин використовують фарфорову ступку з товкачиком (див. рисунок 1.4 б); для взяття наважки речовини – годинникові скельця (див. рисунок 1.1 ж); для зважування на аналітичних вагах – бюкси (див. рисунок 6.1 б); для висушування та зберігання гігроскопічних речовин – ексикатори (див. рисунок 6.1 и); для промивання осаду на фільтрі – промивальниці (див. рисунок 1.1. д); для випарювання розчинів – фарфорові чашки (див. рисунок 1.4. а); для прожарювання осаду – фарфорові тиглі (рисунок 6.1 а); для фільтрування осаду – лійки. (див. рисунок 1.1 г).



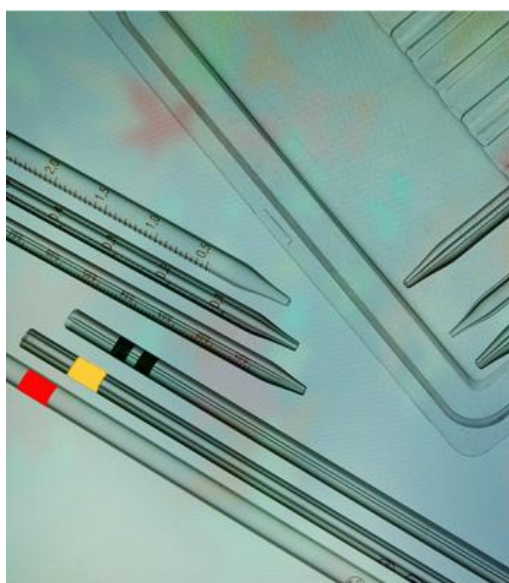
а



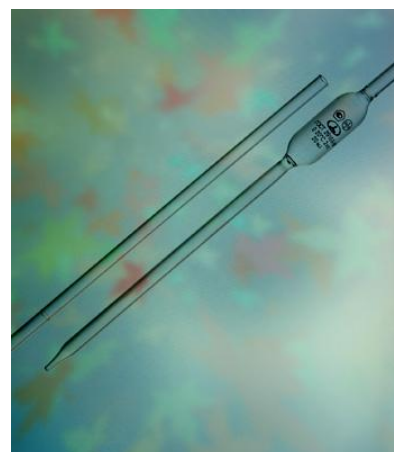
б



в



г



д

а – конічна колба на 250 см³; б – мірні колби; в – бюретки;
г – градуйовані піпетки; д – піпетка Мора.

Рисунок 7.1 – Вимірювальний посуд для титриметричного аналізу

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» на повинні залишатись окремі краплі води.

Вимірювальні 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 найчастіше на виливання: об'єм вилитого розчину дорівнює номінальній місткості піпетки. Циліндрична піпетка з поділками, нанесеними по всій довжині (градуйована піпетка), не зовсім точна, використовується для приблизного відмірювання розчинів. В аналітичній практиці найбільш поширені піпетки Мора.

При користуванні піпеткою треба дотримуватись певних правил:

☞ при наповненні піпетки її кінчик весь час повинен бути занурений у розчин, інакше в неї може проникнути повітря і розчин попаде в рот працюючого.

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 випускають, обережно відсуваючи вбік палець. Нижній меніск розчину повинен бути на одному рівні з рискою.

При виливанні кінчик піпетки повинен доторкатися до стінок посудини, щоб розчин не розбризкувався. Звичайно після виливання в кінчику піпетки залишається трохи розчину. Не слід видувати цей залишок, тому що його враховують при нанесенні риски.

7.2 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 тетраборат декагідрат (бура); $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – оксалатної кислоти 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; соляна 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 $C_{\text{Н1}} \cdot V_1 = C_{\text{Н2}} \cdot V_2$ (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 й доводять об'єм до мітки.

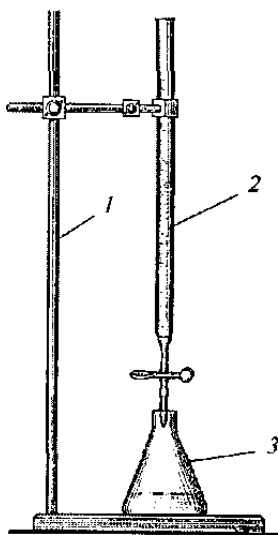
7.3 Розрахунки в титриметрії

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

Методика прямого титрування і обчислення за результатами прямого титрування:

- Піпеткою відбирають точний об'єм досліджуваного розчину (V , cm^3), переносять його в конічну колбу для титрування (рисунок 7.1 а) і добавляють 2-3 краплі правильно вибраного індикатору;

- Бюретку закріплюють на штативі (рисунок 7.2), 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 $0,1 \text{ см}^3$.



1 – штатив; 2 – бюретка;
3 – колба конічна з розчином

Рисунок 7.2 – Установка для проведення титрування

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.

За результатами титрування можна обчислити:

- молярну концентрацію еквіваленту (C_H) досліджуваного розчину і його титр (Т);
- 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 см^3 досліджуваного розчину кислоти витрачено 10 см^3 розчину лугу (титранту) з $C_H = 0,5$. Чому дорівнює молярна концентрація еквіваленту

кислоти?

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

$$C_{H(\text{лугу})} \cdot V_{(\text{лугу})} = C_{H(\text{к-та})} \cdot V_{(\text{к-та})}$$

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

Отже молярна концентрація еквіваленту досліджуваного розчину кислоти $0,25 \text{ моль/л}$.

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

Розв'язування: В 1 л розчину з $C_H = 0,25 \text{ моль/л}$ міститься $0,25 \text{ моль}$, тобто $0,25 \text{ моль} \cdot 36,5 \text{ г/моль} = 9,125 \text{ г HCl}$.

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

Обчислення маси речовини у досліджуваному розчині.

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

Приклад. Обчислити масу сульфатної кислоти, що міститься у 200 см^3 досліджуваного розчину, якщо титруванням встановлено, що молярна концентрація еквіваленту сульфатної кислоти дорівнює $0,25$ моль/л.

Розв'язування: Об'єм $200 \text{ см}^3 = 0,2$ л. Молярна маса еквіваленту сульфатної кислоти $M_{\text{екв.}} = M/2 = 98 \text{ г/моль}/2 = 49 \text{ г/моль}$. Маємо:

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

Обчислення масової частки (%) чистої речовини в технічному препараті.

Приклад. 20 г технічного КОН розчинили у 1 л води. На титрування 200 см^3 приготованого розчину витратили 100 см^3 хлоридної кислоти з $C_{\text{н}} = 0,2$ моль/л. Обчислити масову частку КОН у технічному препараті.

Розв'язування: Розрахуємо $C_{\text{н}}$ КОН. $C_{\text{н КОН}} = (C_{\text{нНСІ}} \cdot V_{\text{НСІ}}) / V_{\text{КОН}}$.

$C_{\text{н КОН}} = (0,2 \text{ моль/л} \cdot 0,1 \text{ л}) / 0,2 \text{ л} = 0,1 \text{ моль/л}$. Тоді маса КОН у розчині складає:

$m = CVM_{\text{екв.}}$, де $M_{\text{екв.КОН}} = M_{\text{КОН}}/1 = 56 \text{ г/моль}$.

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

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

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

Методика непрямого (зворотного) титрування. 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 $C_{\text{нх}}$, добавляють відміряну кількість титрованого розчину реактиву (тобто реактиву з точно відомою концентрацією $C_{\text{н}}$), взятого у надлишку проти кількості досліджуваної речовини. Після цього титрують надлишок цього реактиву відповідним робочим розчином.

Якщо об'єм першого титрованого (робочого) розчину реактиву, взятого у надлишку, дорівнює V_1 (см^3), його молярна концентрація еквівалента $C_{\text{н1}}$ (моль/л), а другого робочого розчину, витраченого на титрування надлишку першого розчину, дорівнює V_2 (см^3) з концентрацією $C_{\text{н2}}$ (моль/л), то добуток $V_1 \cdot C_{\text{н1}}$, дорівнюватиме кількості речовини еквівалентів першого титрованого розчину (ммоль), а $V_2 C_{\text{н2}}$ – кількості речовини еквівалентів другого робочого

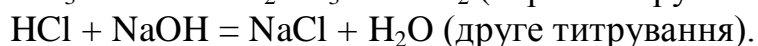
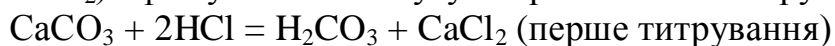
розчину, витраченого на зворотне титрування. Отже, різниця $V_1 \cdot C_{H_1} - V_2 \cdot C_{H_2}$ дорівнює кількості речовини еквівалентів першого розчину, що прореагував із досліджуваною речовиною. Помноживши цю різницю на молярну масу еквівалента досліджуваної речовини, обчислюють її масу (мг) у взятому для аналізу об'ємі розчину V (см³):

$$m = M_{екв.} (C_{H_1} V_1 - C_{H_2} V_2), \text{ мг.}$$

Можна обчислити також молярну концентрацію еквівалента досліджуваного розчину C_x , якщо відомий об'єм V :

$$C_x = (C_{H_1} V_1 - C_{H_2} V_2) / V_x, \text{ моль/л.}$$

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 додають зайву кількість (V_1 , см³) титрованого розчину хлоридної кислоти (перший робочий розчин, C_{H_1}). Після повного розчинення CaCO_3 надлишок введеної хлоридної кислоти титрують розчином їдкого лугу (другий робочий розчин C_{H_2}) і фіксують об'єм лугу витраченого на титрування, V_2 , см³:

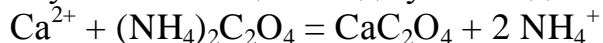


Зазначимо, що вибір методики прямого або зворотного титрування зумовлений швидкістю і повнотою взаємодії досліджуваної речовини з титрантом.

Метод заміщення. Принцип методу заміщення полягає у тому, що визначуваний йон заміщують еквівалентною кількістю іншого йону або елемента, які вже можна визначити прямим титруванням.

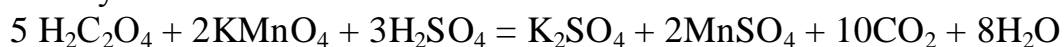
Наприклад, відомо, що йони кальцію в розчинах не здатні до окисно-відновних реакцій. Тому для їх визначення не застосовують прямих методів титрування окисниками чи відновниками. Методом заміщення можна визначити йони кальцію, користуючись тим, що вони дають у певних умовах нерозчинний осад з йонами $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Йони $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ у свою чергу легко окислюються 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 в 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: C , г – молярна концентрація еквіваленту розчину калій перманганату, моль/л; V_{KMnO_4} – об'єм розчину $KMnO_4$, витраченого на титрування, cm^3 ; – молярна маса еквіваленту йонів Кальцію, г/моль.

7.4 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

$$[B] > [A].$$

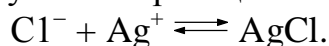
Після точки еквівалентності ми вводимо вже певний надлишок реактиву **A**, тому тут справджується нерівність

$$[B] < [A].$$

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 кожному іншому моменті титрування, між компонентами реакції існує динамічна рівновага і реакція продовжує йти в обох напрямках. Наприклад, коли між концентраціями **A** і **B** існує еквівалентне співвідношення, у кожному моменті 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 хлориду срібла лежить в основі визначення хлоридів методом осадження. Йони Cl^- титрують розчином аргентум нітрату, при цьому відбувається реакція:

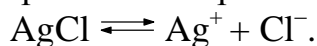


До досягнення точки еквівалентності практично всі йони аргентуму зв'язуються йонами хлору у важкорозчинний осад $AgCl$. Тому концентрація йонів хлору в розчині значно більша за концентрацію йонів аргентуму:

$$[Cl^-] > [Ag^+].$$

У точці еквівалентності в розчині немає надлишку йонів хлору 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 решітки осаду в розчин:



З наведеного рівняння видно, що в розчин переходить однакова кількість катіонів і аніонів, тобто в точці еквівалентності маємо співвідношення

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-].$$

Нарешті, коли до розчину хлориду добавлено невеликий надлишок розчину аргентум нітрату, концентрація йонів срібла стає більшою за концентрацію йонів хлору:

$$[\text{Ag}^+] > [\text{Cl}^-].$$

7.5 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 установлюють 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. Отже, *індикатори – це органічні барвники складної будови зі слабкими кислотними або основними властивостями, які змінюють своє забарвлення залежно від рН середовища*.

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.

Зовнішні і внутрішні індикатори. 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 осади, 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 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, додають 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.

Оборотні і необоротні індикатори. *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 – в червоний. Зміна червоного забарвлення на жовте або навпаки може відбуватися в обох напрямках багато разів залежно від присутності в 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 визначуваної 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 добавляти 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 добавляння робочого розчину.

Індикатори розрізняють ще за типом хімічної реакції, що лежить в основі визначення. Відповідно до цього 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 осадження. 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, йод еозин 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:

$$pB_{екв} = pT.$$

Додержати рівності величин $pA_{екв}$ ($pB_{екв}$) і pT досить важко. Виконання цієї умови означало б потребу мати для титрування кожної речовини окремий індикатор. Звичайно в 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 добавлянні робочого розчину, на концентрацію B .

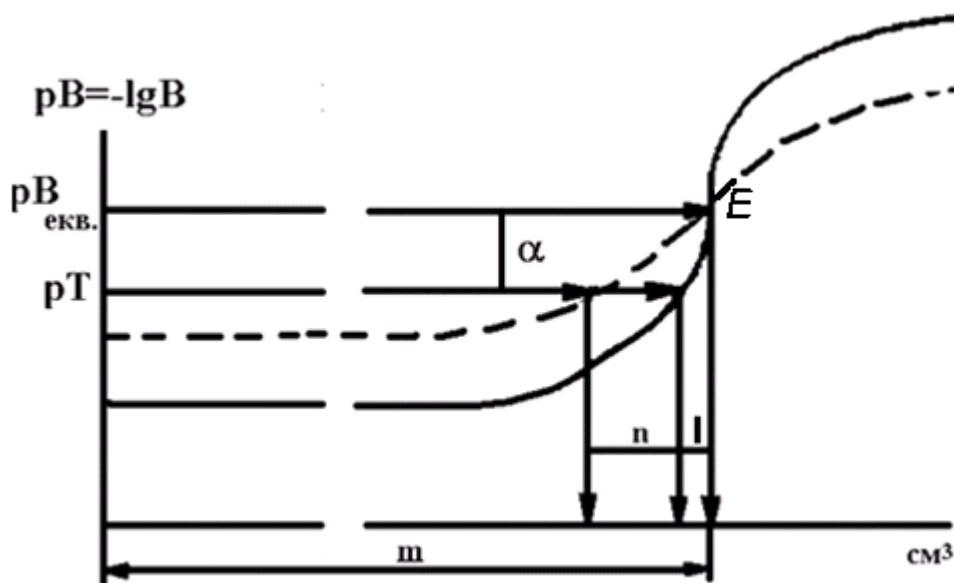


Рисунок 7.2 – Загальний вигляд кривих титрування

Загальний вигляд типової кривої титрування показано на рисунок 7.2 безперервною лінією. Абсциса точки E позначає кількість мілілітрів робочого розчину A , витраченого на титрування до досягнення точки еквівалентності; ордината цієї точки $pV_{екв}$ відповідає концентрації речовини B у точці еквівалентності.

Важлива властивість кривої титрування, як видно з рисунка, полягає в тому, що концентрація B під час титрування змінюється нерівномірно; спочатку із збільшенням об'єму робочого розчину A вона зменшується мало – полого нижня частина кривої. У 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 рисунок 7.2 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 7.2). 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. В 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 відбивається на точності титрування.

Розглянемо тепер вплив зміни початкової концентрації B на форму кривої титрування і на точність останнього. Припустимо, що початкова концентрація розчину B у десять раз менша, ніж у попередньому випадку. Тоді нижня полого частина кривої піде трохи вище, ніж раніше. Вигляд цієї кривої титрування показано на рисунок 7.2 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 випливає:

- ✓ 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 звичайно 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 визначуваною речовиною давали б найменш розчинні сполуки. Так, титрування йонів Аргентуму йонами йодиду дає точніші результати, ніж титрування йонами хлориду. 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 два 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?

8 МЕТОД НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ АБО КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРУВАННЯ

План

- 8.1 Сутність методу кислотного-основного титрування.
- 8.2 Робочі розчини та індикатори кислотного-основного титрування.
- 8.3 Криві кислотного-основного титрування.
- 8.4 Приклади застосування методу нейтралізації.

8.1 Сутність методу кислотного-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.

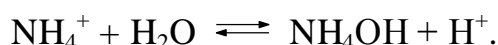
Якщо завданням аналізу є кількісне визначення лугів або солей, розчини яких мають лужну реакцію середовища, то в якості робочих розчинів в цьому випадку використовують сильні кислоти (HCl , H_2SO_4) і такий вид кислотного-основного титрування називають *ацидиметрією*.

Кислотного-основного 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 кислотного-основної взаємодії:

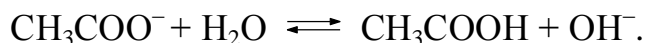
✓ між сильною кислотою і сильною основою. У цьому випадку утворюється сіль сильної кислоти і сильної основи, яка у водному розчині не піддається гідролізу, і тому в точці еквівалентності реакція середовища буде нейтральною;

✓ 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 гідролізуються 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 $\text{pH} < 7$, середовище кисле;

✓ між слабкою кислотою і сильною основою. У цьому випадку в 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 гідролізуються за аніоном:



У цьому разі у точці еквівалентності збільшується концентрація йонів OH^- . Реакція середовища буде лужною, $\text{pH} > 7$;

✓ між слабкою кислотою і слабкою основою. У цьому випадку в точці еквівалентності утворюється сіль слабкої кислоти і слабкої основи. Наприклад: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH} = \text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Солі такого типу у водних розчинах гідролізуються 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, $\text{pH} = 7$. Якщо сильнішою буде кислота, то реакція розчину буде слабкокислою, якщо основа – слабколужною.

Для титрування слабкої кислоти слабкою основою не можна підібрати індикатору, 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.*

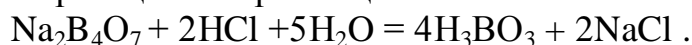
8.2 Робочі розчини та індикатори кислотно-основного титрування

Робочими розчинами методу нейтралізації є розчини кислот і лугів. Найчастіше це хлоридна, сульфатна або нітратна кислоти, а також розчини натрій або калій гідроксиду.

Виготовити титровані робочі розчини кислот і лугів шляхом розчинення точної наважки відповідної чистої речовини в певному об'ємі води не можна, бо точна концентрація кислот звичайно невідома. Наприклад, хлоридна кислота легко втрачає хлороводень у вигляді газу, сульфатна кислота вбирає вологу з повітря, луки 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 можна.*

Отже в методі нейтралізації робочі розчини готують приблизної концентрації, а потім встановлюють точну 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 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $M=381,42$ г/моль). Під час взаємодії бури з кислотою відбувається реакція нейтралізації:



Відповідно до рівняння еквівалентна маса бури становить:

Щоб приготувати 250 см^3 0,1н. розчину бури необхідно на аналітичних терезах зважити 4,7678 г перекристалізованої і висушеної на повітрі бури,

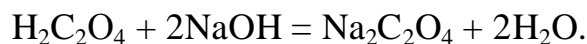
перенести у стакан, розчинити в гарячій воді, а потім розчин перенести у мірну колбу на 250 см³. Стакан необхідно добре промити водою і цю воду також злити у колбу. Розчин у мірній колбі розводять, охолоджують до кімнатної температури, доводять до риски водою і перемішують. Приготований розчин бури використовують для встановлення концентрації робочого розчину кислот, які застосовуються для методу нейтралізації. Якщо маса наважки (g), яку зважили на терезах, відрізняється від 4,7678 г, то нормальність (С_Н) розчину бури, отриманого при розчиненні цієї наважки, можна перерахувати за формулою: С_Н=g/4,7678 г · 0,1.

Для перекристалізації бури у 50 см³ води розчиняють при нагріванні до кипіння близько 23 г бури. Гарячий розчин фільтрують, збираючи у конічні колбі фільтрат. При охолодженні насиченого гарячого розчину з нього викристалізовується Na₂B₄O₇ · 10H₂O. Для прискорення кристалізації розчин безперервно перемішують. При повільному охолодженні утворюються великі кристали, які містять домішки і непридатні для встановлення нормальності розчину.

Дрібний порошок Na₂B₄O₇ · 10H₂O 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 (H₂C₂O₄·2H₂O, M=126,07 г/моль) реагує з лугами за рівнянням реакції:



З рівняння видно, що .

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 риски такою самою водою і добре перемішують.

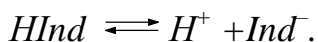
Для встановлення робочої концентрації лугу відбирають 25 см³ оксалатної кислоти в конічну колбу і титрують лугом у присутності фенолфталеїну. Проводять 3-4 титрування та беруть середній результат для розрахунку концентрації лугу за формулою 8.1:

(8.1)

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 скластися 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, зокрема фенолфталеїну – малиновим; метилоранжу – жовтим (таблиця 8.1).

Таблиця 8.1– Характеристика кислотно-основних індикаторів

Назва індикатору	Кд	Інтервал переходу	Забарвлення при різних значеннях рН середовища			рТ
			рН<7	рН=7	рН>7	
Метилловий оранжевий	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,0 – 4,4	червоне	оранжеве	жовте	4,0
Метилловий червоний	10^{-5}	4,2 – 6,2	червоне	жовте	оранжеве	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 оранжевого знаходиться в межах рН = 3,0-4,4. Це означає, що при всіх значеннях рН<3,0 його забарвлення буде рожевим, а при рН > 4,4 – жовтим, а при рН між 3,0 і 4,4 – оранжевим.

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.

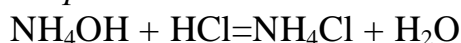
Кислотно-основні індикатори, залежно від константи дисоціації поділяють на сильні, проміжні та слабкі. Сильні індикатори характеризуються зміною свого забарвлення в кислому середовищі при рН<7, проміжні – змінюють своє забарвлення при рН \cong 7, слабкі – при рН>7.

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 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 рТ 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 рН буде <7. Щоб вибрати індикатор з потрібною величиною рТ, обчислюють рН розчину наприкінці титрування.

Приклад 1. *Вибрати індикатор для титрування 0,1н розчину амоній гідроксиду, 0,1н розчином хлоридної кислоти.*



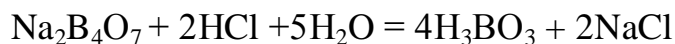
У точці еквівалентності рН розчину виходячи з константи дисоціації солі, утвореної слабкою основою і сильною кислотою (NH₄Cl). Наприкінці титрування концентрація розчину амоній хлориду буде у 2 рази менше за початкову концентрацію амоній гідроксиду внаслідок розведення розчину під час титрування, і в нашому випадку складе $0,1\text{н}/2 = 0,05\text{н}$.

За формулою для обчислення рН розчину солі слабкої основи і сильної кислоти $\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{pK}_b - \frac{1}{2} \lg C_s$ знаходимо значення рН у точці еквівалентності: $\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \cdot 4,7 - \frac{1}{2} \lg 0,05 = 5,35$.

Таким чином, за таблицею 8.1 визначаємо, що для титрування амоній гідроксиду хлоридною кислотою найбільше підходить метиловий червоний з рТ=5,0.

Подібними розрахунками користуються і при інших визначеннях методом кислотно-основного титрування.

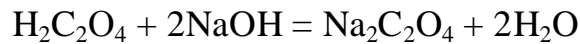
Приклад 2. *Вибрати індикатор для титрування 0,1н розчину бури, 0,1н розчином хлоридної кислоти:*



рН 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 рН розчину слабкої кислоти $\text{pH} = 1/2 \text{pK}_a - 1/2 \lg C_a$ знаходимо значення рН у точці еквівалентності: $\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot 9,2 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 5,1$.

Таким чином, за таблицею 8.1 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:



Наприкінці титрування концентрація розчину натрій оксалату буде у 2 рази менше за його початкову концентрацію внаслідок розведення розчину під час титрування, і складе $0,1н/2 = 0,05н$.

За формулою для обчислення рН розчину солі сильної основи і слабкої кислоти $pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \lg C_s$ знаходимо значення рН у точці еквівалентності: $pH = 7 + \frac{1}{2} \cdot 4,2 + \frac{1}{2} \lg 0,05 = 8,45$.

За таблицею 8.1 визначаємо, що для титрування натрій гідроксиду оксалатною кислотою найбільше підходить фенолфталеїн ($pT=9,0$).

8.3 Криві кислотно-основного титрування

Криві 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.

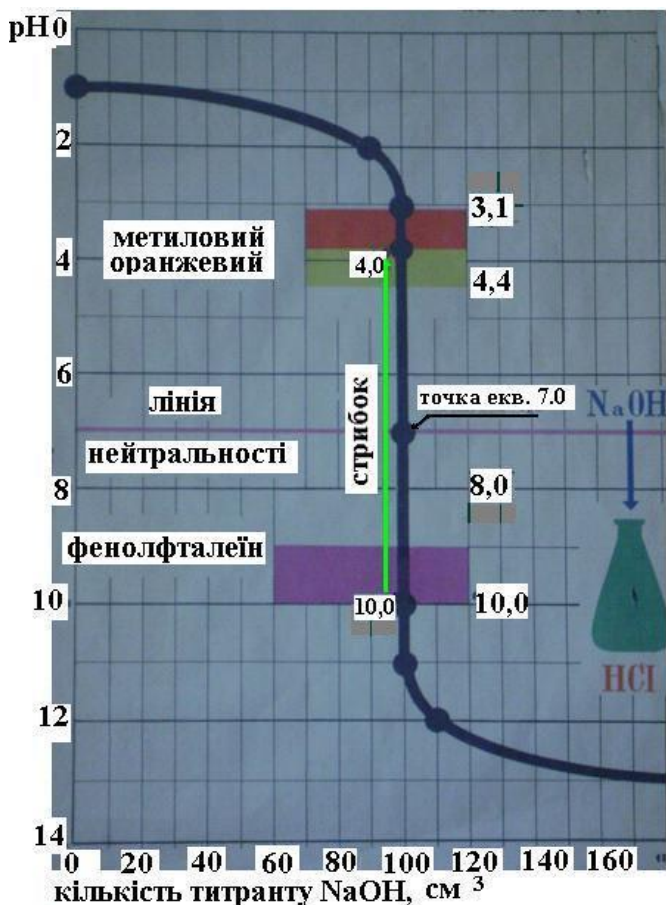
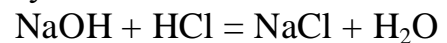


Рисунок 8.1 – Крива титрування 0,1н розчину HCl 0,1н розчином NaOH

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 8.1. При взаємодії кислоти і лугу утворюється сіль, розчин якої має нейтральну реакцію ($pH=7$), тому точці еквівалентності на кривій, відповідає точка на осі ординат з $pH=7$. Для розрахунку рН у процесі титрування, поки не досягнуто точки еквівалентності, треба враховувати концентрацію розчину невідтитрованої сильної кислоти, а після точки еквівалентності – концентрацію розчину сильної

основи, яку добавлено у надлишку.

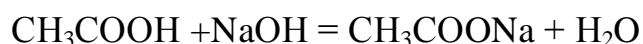
З рисунок 8.1 видно, що крива титрування біля точки

еквівалентності проходить практично перпендикулярно до осі абсцис. Таку різку зміну рН розчину біля точки еквівалентності називають *стрибком титрування*. При подальшому добавлянні 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 рТ індикаторів у обох випадках досить велика (7–4 і 7–10), помилка титрування залишається цілком допустимою. Тому, як зазначалось у розділі 8.2, титрування у цьому разі можна здійснювати у присутності сильних, слабких та проміжних індикаторів.

Титрування слабкої кислоти лугом

Для прикладу 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 добавлянні лугу після точки еквівалентності у розчині буде надлишок лугу і рН обчислюють за формулою для сильної основи.

У таблиці 8.2 наводиться рН розчину у процесі титрування. На підставі цих розрахунків побудована крива титрування (рисунок 8.2.). Характер кривої титрування показує, що при титруванні слабкої кислоти лугом не спостерігається різкого стрибка зміни рН. Тому розбіжність між рН точки еквівалентності і рТ 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 вибрано неправильно.

Таблиця 8.2 – 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	$pH = 14 - pOH = 14 + \lg C_{\text{основи}}$
100,1	10	Те саме
101	11	Те саме
110	12	Те саме

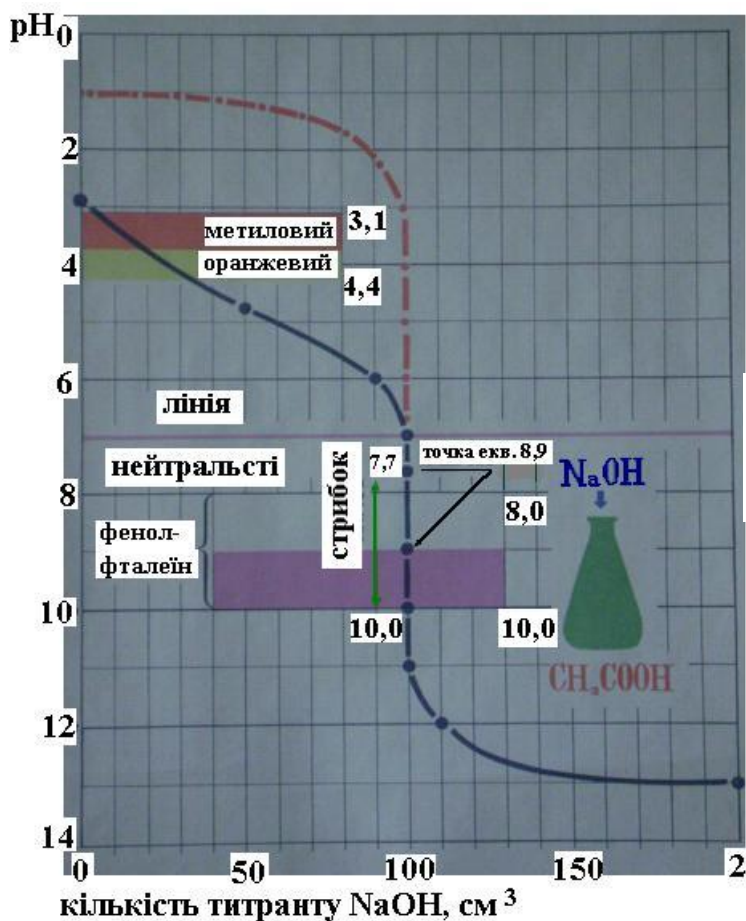
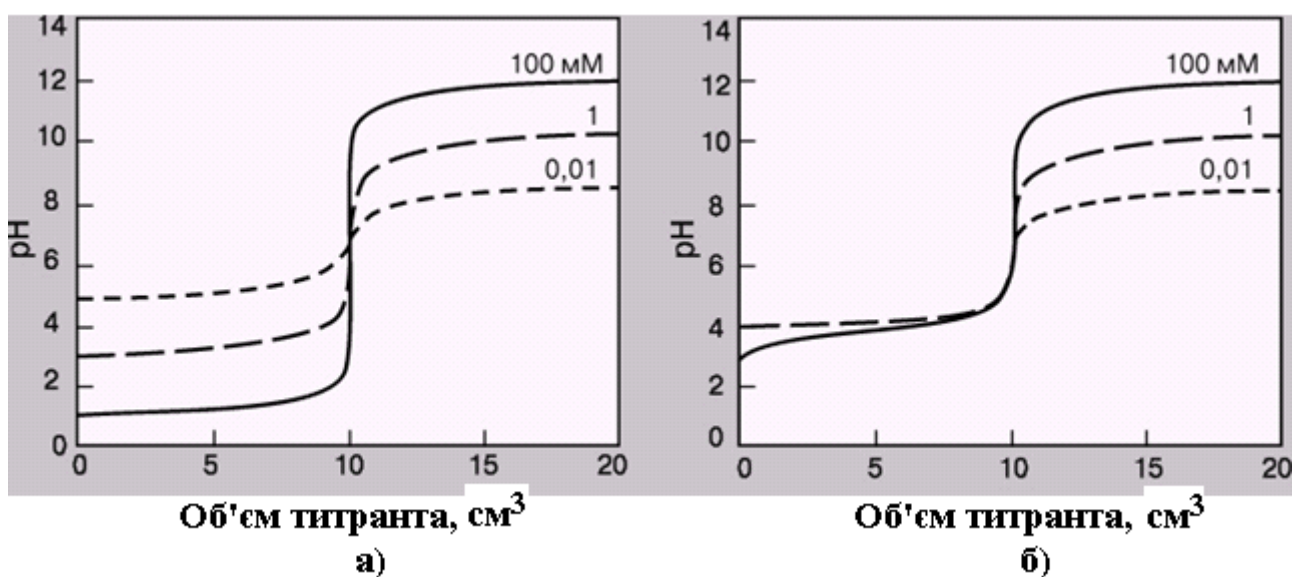


Рисунок 8.2 – Крива титрування 0,1н розчину ацетатної кислоти 0,1н розчином лугу

Для точного визначення кінцевої точки титрування необхідно, щоб на кривій титрування поблизу точки еквівалентності спостерігався перегин (стрибок). Ця вимога встановлює межі як для мінімальної визначуваної концентрації, так і для мінімальної константи рівноваги, прийнятної для реакції титрування. На рисунку 8.3 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 концентрації нижчих ніж 10^{-4}M вже складно.

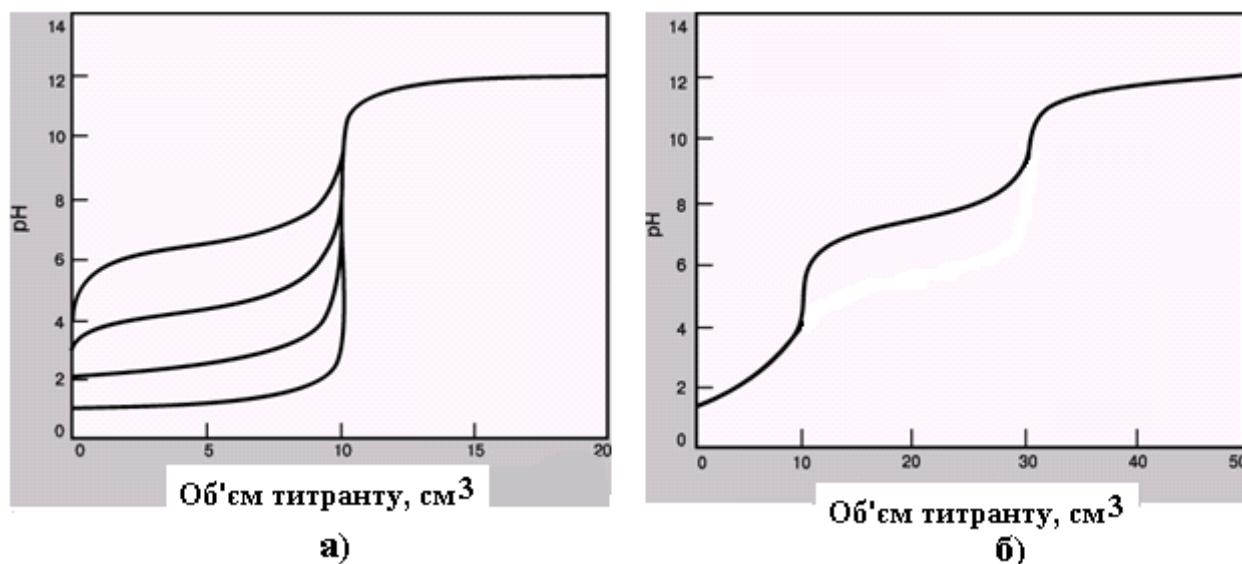


а – крива титрування сильної кислоти сильною основою;
 б – крива титрування слабкої кислоти ($pK_a = 5$) сильною основою
 Рисунок 8.3 – Криві титрування для різних концентрацій визначуваної речовини

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 (рисунку 8.4). 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 (як правило, не менше чим на два порядки). На рисунку 8.3 приведені криві титрування для сумішей аналізованих речовин з різними pK_a . Першим титрується речовина, реакція якої з титрантом має велику 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. Якщо константи рівноваги занадто

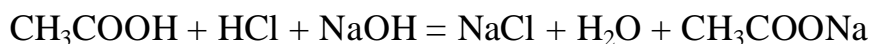
близькі, то локалізувати першу кінцеву точку титрування буде складне або взагалі неможливе. У такому разі аналізовані речовини не можна визначити окремо, а сумарний об'єм титранта дозволить розрахувати лише суму їх концентрацій. Таким чином, при титруванні суміші кислот або основ, відповідні стрибки 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).



- а) криві титрування при різних константах рівноваги (снизу вверх 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 визначуваних речовин з $pK_a = 2$ та $pK_a = 6$ або 8

Рисунок 8.4 – Криві титрування

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 титранта, витрачений на титрування до першої та другої точки еквівалентності.

Для кислотно-основного титрування використовують індикатори, які переходить з однієї забарвленої форми в іншу при рН, близькому до рН точки еквівалентності. На рисунок 8.5 представлена крива титрування суміші двох слабких кислот і вказані інтервали зміни забарвлення декількох індикаторів. Для фіксації першої кінцевої точки титрування слід узяти бромкрезоловий зелений, другий – тимолфталейн.

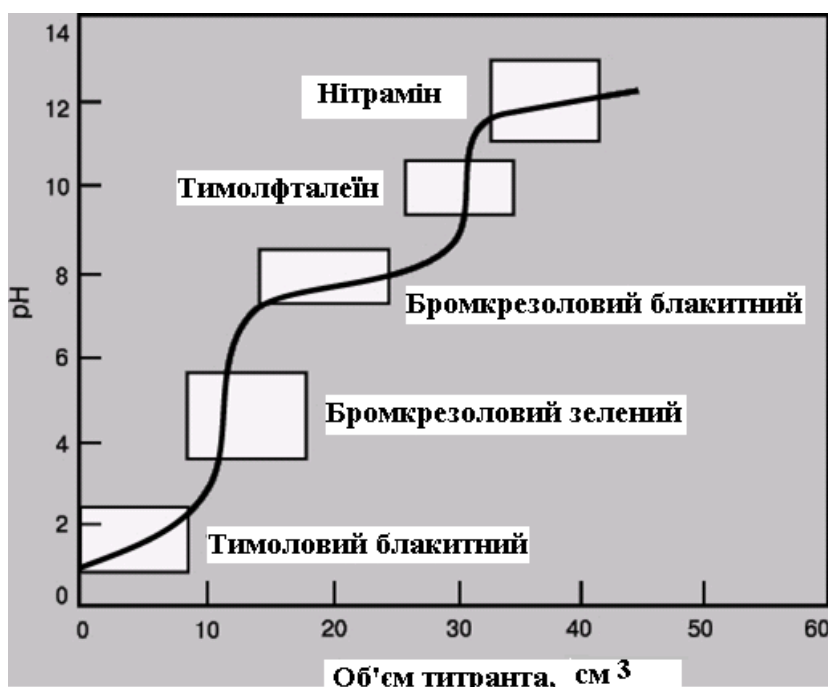


Рисунок 8.5 – Крива титрування суміші двох слабких кислот з $pK_a = 2$ і 7 (вказані інтервали зміни забарвлення індикаторів у відповідних діапазонах рН)

8.4 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 $1,19 \text{ г/см}^3$ (вимірюють ареометром, або визначають за довідниками). Знаходимо скільки грамів такої кислоти необхідно взяти, щоб вміст HCl складав 3,65 г:

$$\begin{aligned} 100 \text{ г} &- 37,2 \\ x \text{ г} &- 3,65 \text{ г.} \end{aligned}$$

$$\text{Звідки } x = (100 \cdot 3,65) / 37,2 = 9,81 \text{ г.}$$

$$\text{Обчислюємо об'єм: } V = 9,81 \text{ г} / 1,19 \text{ г/см}^3 = 8,25 \text{ см}^3.$$

Таким чином, щоб приготувати 1 л 0,1н. розчину HCl , необхідно відміряти циліндром $8,25 \text{ см}^3$ 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 8.2.

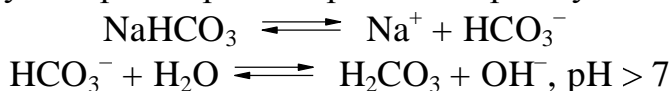
Для встановлення молярної концентрації еквіваленту хлоридної кислоти, беруть три конічні колби на $150\text{-}200 \text{ см}^3$ і в кожну з них піпеткою вводять по 25 см^3 приготованого розчину бури і по 1-2 краплі індикатора – метилового червоного (див. приклад 2). Розчин титрують приготуванним робочим

розчином хлоридної кислоти. З трьох результатів беруть середній, якщо ці результати різняться між собою не більше ніж на $0,1 \text{ см}^3$. Інакше титрування повторюють.

Молярну концентрацію еквіваленту хлоридної кислоти знаходять за формулою:

Визначення вмісту натрій гідрогенкарбонату в питній соді

Питна сода (NaHCO_3) може містити різні домішки (NaCl , Na_2SO_4), тому при встановленні якості препаратів соди визначають вміст натрій гідрогенкарбонату. Натрій гідрогенкарбонат гідролізується в 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 виготовлення 250 см^3 розчину з $C_H = 0,1$. Еквівалентна маса натрій гідрогенкарбонату дорівнює його молярній масі, тобто $84,02 \text{ г/моль}$. Таким чином, для виготовлення 250 см^3 розчину з $C_H = 0,1$ необхідно зважити питної соди:

Спочатку зважують на технічних терезах $2,1 \text{ г}$ соди, а потім на аналітичних терезах з точністю до $0,0001 \text{ г}$. Наважку переносять у мірну колбу на 250 см^3 і розчиняють у дистильованій воді, доводячи до риски рівень рідини у колбі. Відбирають піпеткою у конічну колбу ємністю $150\text{-}200 \text{ см}^3$ 25 см^3 виготовленого розчину NaHCO_3 , 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: ;
- обчислюють титр розчину соди, тобто масу соди в грамах у розчині об'ємом 1 см^3 : ;
де m_e – еквівалентна маса NaHCO_3 , яка дорівнює $84,02 \text{ г/моль}$;
- обчислюють масу соди в грамах у 250 см^3 виготовленого розчину:

$$B = T_{[(\text{NaHCO})_2]} \cdot 250 ;$$

- обчислюють масову частку NaHCO_3 у питній соді, виходячи з маси

$$\omega_{[(\text{NaHCO})_2]} = \frac{B}{q} \cdot 100\%$$

наважки:

Визначення усувної твердості води

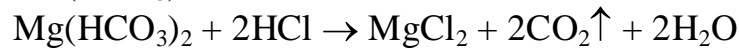
Твердість води зумовлена наявністю розчинних солей Ca^{2+} і Mg^{2+} . Розрізняють тимчасову (усувну) і постійну твердість.

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) відберіть піпеткою 100 см^3 водопровідної води, додайте 2-3 краплі індикатора метилового оранжевого і титруйте воду робочим розчином хлоридної кислоти з $C_{\text{H}}=0,1$ до одержання незникаючого оранжево-рожевого забарвлення. Об'єм використаної кислоти визначають з точністю до $0,05 \text{ см}^3$. 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, витрачений на титрування досліджуваної води об'ємом 100 см^3 .

☞ 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 ($m_{\text{e Ca}^{2+}}$) $20,04 \text{ г/м}^3$ та йонів магнію ($m_{\text{e Mg}^{2+}}$) $12,153 \text{ г/м}^3$.

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 $+0,01 \text{ г}$ і кладуть у суху пляшку на 500 см^3 з широкою шийкою і добре підігнаною пробкою.

У мірну колбу на 250 см^3 наливають води кімнатної температури до риски. 60 см^3 цієї води переливають у пляшку з хлібом, який швидко розтирають з водою дерев'яним шпателем або скляною паличкою з гумовим наконечником, поки не утвориться однорідна маса без помітних шматочків не розтертого 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 при стоянні протягом 1 хв.

Обчислюють кислотність хліба у градусах кислотності:

$$X = \frac{V \cdot C_n \cdot 250 \cdot 4}{50}$$

де X – градуси кислотності; V – об'єм розчину лугу, витрачений на титрування, см³; C_n – 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 гатунку, 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.

$$X = \frac{V \cdot C_n \cdot 100}{0,1 \cdot V_1}$$

Обчислюють кислотність молока:

де X – градуси кислотності; V – об'єм розчину лугу, витрачений на титрування, см³; C_n – нормальна концентрація еквіваленту лугу; 0,1 – коефіцієнт для перерахунку на кількість см³ 0,1н розчину лугу; V₁ – 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 за лужне або розведене 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 робочих 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. Користуючись якими розрахунками 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?

9 РЕДОКСИМЕТРІЯ – ОКИСНО-ВІДНОВНИЙ МЕТОД ОБ'ЄМНОГО КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ

План

- 9.1 Застосування реакцій окиснення-відновлення у кількісному аналізі. Індикатори редоксиметрії.
- 9.2 Перманганатометрія.
- 9.3 Йодометрія і сфери її застосування.

9.1 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

☞ Індикатором може бути сам робочий розчин реактиву, який використовують для титрування. 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 трохи перетитрований. Але помилка титрування тут невелика, і нею при звичайних визначеннях можна нехтувати.

☞ Індикатором може бути сполука, що дає специфічну кольорову

реакцію з робочим розчином речовини, 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 в присутності речовин, що відновлюють йод, і знову виникає при добавлянні розчину вільного йоду.

☞ *Індикатором може бути забарвлена органічна речовина, яка руйнується під впливом надлишку введеного окисника.* Такі індикатори називаються *необоротними*. Недолік цих індикаторів полягає у тому, що при повільному добавлянні 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 звичайно 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 є 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 добавлянні 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.

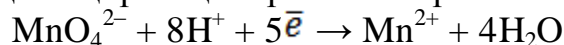
9.2 Перманганатометрія

Метод об'ємного аналізу, який ґрунтується на визначенні невідомої речовини шляхом титрування калій перманганатом, називається *перманганатометрією*.

Перманганометрію застосовують для визначення таких відновників, як Ферум (II) і Станум (II), речовин органічного походження, наприклад, спиртів, оксикислоти, альдегідів, ненасичених кислот і т. д.

Титрування за допомогою калій перманганату проводять переважно у кислому середовищі. Аналіз в слабкокислому або лужному розчині застосовують тільки для визначення мангану (II) і в деяких інших спеціальних випадках, тому що осад манган (IV) оксиду, 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 (IV) оксиду, яких важко позбутися. Крім того, концентрація розчину калій перманганату змінюється з часом внаслідок відновлення під впливом світла невеликих кількостей органічних речовин, які попадають у розчин у вигляді пилу тощо. З цих причин розчини перманганату калію точно відомої концентрації не можна приготувати безпосередньо з наважки, взятої на аналітичних терезах. Тому точну концентрацію розчину встановлюють за іншими вихідними речовинами.

Для кількісних визначень звичайно користуються 0,1н розчином калій перманганату. При титруванні розчином перманганату звичайно не застосовують ніяких спеціальних індикаторів. Точку еквівалентності встановлюють за рожевим забарвленням, яке виникає від невеликого надлишку доданого 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 3,2г 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 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 в склянці з темного скла, закритій склянкою пробкою.

Перед установленням молярної концентрації еквіваленту розчину KMnO_4 осад манган (IV) оксиду, який може утворитись при розкладанні перманганату під впливом світла або органічних домішок, треба відділити фільтруванням крізь скляний фільтр або декантацією в приміщенні, вільному від пилу.

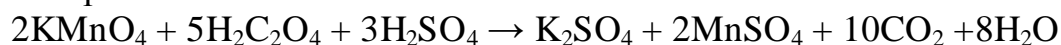
Вихідні речовини методу перманганатометрії. В якості вихідних речовин перманганатометрії використовують оксалатну кислоту або натрій оксалат. Оксалатна кислота окиснюється розчином калій перманганату за рівнянням: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons 2\text{e}^- + 2\text{CO}_2$.

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: 1,5600г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ відважують на аналітичних терезах, переносять наважку у мірну колбу на 250 cm^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_H) розчину перманганату. Реакція між перманганатом калію і щавлевою кислотою відбувається за рівнянням:



Відбирають піпеткою 20 або 25 cm^3 0,1н. розчину оксалатної кислоти і переносять у конічну колбу місткістю 200 cm^3 . Додавляють до нього 15-20 cm^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 додати певну кількість киплячої води з таким розрахунком, щоб температура суміші в колбі після цього дорівнювала приблизно 70-80°.

До гарячого розчину оксалатної кислоти додавляють з бюретки кілька краплин розчину перманганату і чекають, поки зникне рожеве забарвлення. Після цього додавляють наступні порції перманганату, щоразу чекаючи

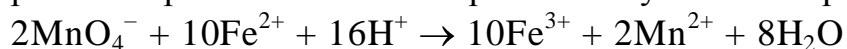
знебарвлення розчину. Після добавляння 2-3 см³ розчину перманганату титрування відбувається швидше і робочий розчин можна добавляти більшими порціями. Наприкінці титрування розчин забарвлюється в рожевий колір, який не зникає довгий час. Це є ознакою кінця титрування. Визначення треба повторити з новими кількостями розчину оксалатної кислоти ще два-три рази, причому розходження між окремими паралельними пробами не повинно перевищувати 0,02-0,03 см³. Відлічувати об'єм робочого розчину, витраченого на титрування, зручно за верхнім меніском рідини в бюретці. Обчислюють C_n розчину перманганату:

де C_n – молярна концентрація еквіваленту розчинів калій перманганату калію і оксалатної кислоти, моль/л; V – об'єми розчинів калій перманганату, витраченого на титрування, та оксалатної кислоти, взятого для аналізу, см³.

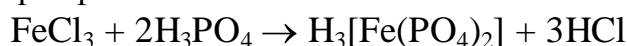
Застосування перманганатометрії в аналізі сировини та матеріалів

Визначення феруму (II) методом перманганатометрії

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 добавляють захисну суміш, яка з йонами Fe^{3+} утворює безбарвний фосфатний комплекс:



Захисну суміш готують так: у мірній колбі об'ємом 1000 см³ розчиняють сіль $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ масою 70 г у 500 см³ води, добавляють 125 см³ концентрованої сульфатної кислоти і 125 см³ 85% ортофосфатної кислоти (H_3PO_4), після чого розчин доводять водою до мітки.

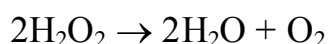
Порядок визначення іонів Феруму(II) у розчині. Наважку солі Мора (подвійна сіль складу $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), зважену на аналітичних терезах і розраховану для виготовлення 100 см³ розчину з $C_n = 0,1$, розчиняють у мірній колбі на 100 см³ у невеликому 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 см³ у конічну колбу на 250 см³, добавляють до розчину захисну суміш об'ємом 15 см³. Добавляють 40 см³ 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 0,2-0,3 см³ 0,1н розчину КМnO₄. Знаходять середнє значення об'єму калій перманганату, витраченого на титрування, і обчислюють масову частку Феруму (II) в солі:

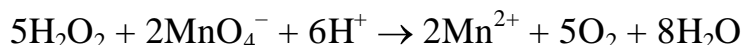
де C_n і V – молярна концентрація еквіваленту, моль/л, і об'єм, см³, калій перманганату, витраченого на титрування, $m_{e(Fe)}$ – еквівалентна маса Феруму, г/моль, що дорівнює його молярній масі атомів, q – наважка солі, взятої для визначення (1/4 загальної наважки), г.

Визначення дигідроген пероксиду методом перманганатометрії

Дигідроген пероксид надходить у продаж у вигляді 30% (пергідроль) або 3% водного розчину, з часом концентрація водних розчинів зменшується внаслідок розкладу дигідроген пероксиду:



Взаємодія між дигідроген пероксидом і калій перманганатом протікає за рівнянням:



З рівняння видно, що еквівалентна маса дигідроген пероксиду H_2O_2 дорівнює половині його молярної маси, тому що кожна молекула гідроген пероксиду віддає при окисненні 2 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 см³. Розчин у колбі доводять водою до риски і перемішують. Відбирають піпеткою 25 см³ виготовленого розчину H_2O_2 у конічну колбу на 250 см³, додають 15 см³ сульфатної кислоти H_2SO_4 (1:4) і титрують розчином калій перманганату з $C_n = 0,1$ до рожевого забарвлення. Визначення повторюють 2-3 рази. Результати паралельних визначень не повинні відрізнятись більше, ніж на 0,05-0,1 см³. Обчислюють масову частку H_2O_2 в пергідролі:

де C_n – молярна концентрація еквіваленту, моль/л, і V – об'єм, см³, розчину КМnO₄; $m_{e(H_2O_2)}$ – 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 сильніше 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 нітриту натрію в 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 нітриту, 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 деяку кількість оксалатної кислоти. Безбарвний розчин титрують 0,1 н. розчином перманганату до появи рожевого забарвлення. Визначають вміст нітриту:

де – молярна концентрація еквіваленту, моль/л і V_{KMnO_4} – об'єм, см³, розчину KMnO_4 , витраченого для аналізу; молярна концентрація еквіваленту, моль/л і $V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ – об'єм, см³, розчину $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (або $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$), витраченого для аналізу; $m_e(\text{NaNO}_2)$ – маса еквівалентна NaNO_2 , г/моль.

Визначення за цим способом є прикладом застосування методу залишків.

9.3 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) та багатьох інших елементів і їх сполук.

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, чотиріхлористим вуглецем або іншими органічними розчинниками. Екстрагуванням можна перевести найменші кількості йоду з великого об'єму водного розчину в невеликий об'єм органічного розчинника і значно збільшити інтенсивність жовтого забарвлення.

Щоб зменшити помилки через леткість йоду, усі роботи треба, по можливості, виконувати в закритих склянках або колбах. Через леткість йоду і малу розчинність його у воді для титрування використовують розчини йоду в 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 окислення зростає також під впливом прямих сонячних променів.

Індикатори методу йодометрії. Робочі та стандартні розчини

Крохмаль. Крохмаль утворює з розчином йоду адсорбційну сполуку інтенсивносинього 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 йодкрохмальної 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 в 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 сполуку 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 1 г 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) гідраргірум (II) йодиду; такі стерилізовані розчини зберігаються довгий час. Для кожного титрування витрачають 2-3 см³ розчину індикатора.

Йод. Кристалічний йод містить вологу, домішки хлору, бромю 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_n 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 в 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.

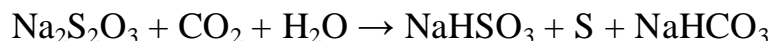
При йодометричних визначеннях можна користуватись 0,05 н робочими розчинами йоду.

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 KI, 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_n 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_n розчину йоду обчислюють за рівнянням:

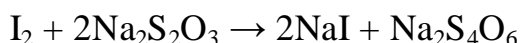
де – молярна концентрація еквіваленту розчинів тіосульфату і йоду, а $V_{Na_2S_2O_3}$ і V_{I_2} – об'єм розчину тіосульфату, витрачений на титруванні, і об'єм йоду, який взяли для аналізу, см³.

Натрій тіосульфат $Na_2S_2O_3$. Концентрація розчинів тіосульфату натрію 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 звичайно приготують приблизної концентрації; точну C_n розчину встановлюють за іншими вихідними речовинами. Найчастіше для нього 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:



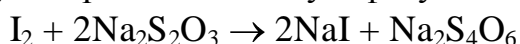
З цих рівнянь видно, що кількість виділеного йоду еквівалентна кількості взятого калій дихромату; у свою чергу, між кількостями йоду і затраченого на титрування тіосульфату існують також еквівалентні співвідношення. Отже, за нормальністю і об'ємом взятого розчину дихромату та об'ємом витраченого на титрування розчину тіосульфату можна розрахувати точну концентрацію останнього.

Приготування розчину тіосульфату натрію. 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 перед установленням його нормальності залишають на кілька днів.

Встановлення 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. 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 розчин вводять стільки калій йодиду, щоб його вистачило для повного відновлення калій дихромату і для розчинення йоду, що виділився в процесі

реакції. Обчислюють потрібну наважку калій йодиду так: для титрування найчастіше беруть 25 см³ 0,05 н. розчину K₂Cr₂O₇, тому еквівалентна кількість калій йодиду в грамах становитиме (25 см³ 0,05н розчину KI):

$$m = 0,025\text{л} \cdot 0,05\text{моль/л} \cdot 167\text{г/моль} \cong 0,2\text{г},$$

де 167 г/моль – m_e KI.

Оскільки KI звичайно 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 0,05н розчину калій дихромату. Потім у вимірювальному циліндрі розчиняють 2 г калій йодиду в 60 см³ води (для проведення трьох паралельних проб); до 20 см³ цього розчину добавляють 15-20 см³ розчину сірчаної кислоти (1:4). Якщо після підкислення спостерігатиметься виділення йоду, його відновлюють, добавляючи 1-2 краплини 0,01н розчину натрій тіосульфату. Безбарвний підкислений розчин калій йодиду вливають при енергійному перемішуванні в 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, добавляючи останній порціями по 1-2 см³ і старанно перемішуючи. Коли колір розчину стане жовтувато-зеленим, добавляють 2-3 см³ розчину крохмалю: виникає інтенсивносинє 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:

де i – молярна концентрація еквіваленту розчинів калій дихромату і натрій тіосульфату, $V_{Na_2S_2O_3}$ i – об'єм розчину калій дихромату, який взяли для аналізу, i 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 йонів, які бувають присутні в перелічених об'єктах, не заважає визначенню міді; винятком є йони, які здатні окиснюватись йодом або окиснювати йодиди.

Порядок визначення. Визначення йонів Cu^{2+} у досліджуваному розчині засновано на реакції: $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightarrow 2\text{CuI}\downarrow + \text{I}_2$.

Грам-еквівалент міді і $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ дорівнює тут відповідно грам-атому (63,54 г Cu) і грам-молекулі (249,7 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

25 cm^3 розчину купрум сульфату переносять піпеткою в конічну колбу місткістю 200 cm^3 і доливають туди з мірного циліндра 15 cm^3 20% розчину калій йодиду і 2 cm^3 2н розчину сульфатної кислоти, старанно перемішують. Колбу накривають годинниковим склом і залишають на 5 хв в 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 cm^3 розчину крохмалю, внаслідок чого вміст колби набуває синього кольору. Титрування продовжують доти, поки сине забарвлення зникне і розчин набуде забарвлення слонової кістки. Визначення повторюють ще 2–3 рази з новими порціями досліджуваного розчину.

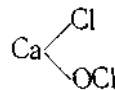
Вміст міді в розчині обчислюють за формулою:

, г/л

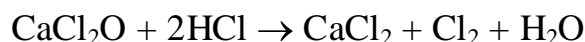
де – відповідно молярна концентрація еквіваленту і об'єм (cm^3) розчину натрій тіосульфату, витраченого на титрування; m_{eCu} – маса еквівалентна Купруму(II); $V_{\text{дос.}}$ – об'єм досліджуваного розчину, який взяли для визначення, cm^3 .

Йодометричне визначення активного хлору в хлорному вапні

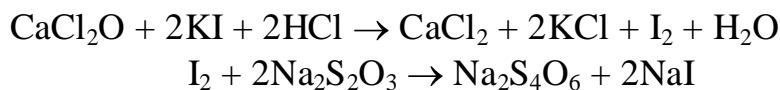
Хлорне вапно CaCl_2O або $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ – це змішана сіль хлоридної і гіпохлоритної кислот або кальцій (II) гіпохлорит. Будову молекул цієї солі можна зобразити такою структурною формулою:



Технічний препарат містить, крім того, значну частину кальцій оксиду, кальцій хлориду та деяких інших речовин. Хлорне вапно застосовується для дезинфекції, 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:

де c – молярна концентрація еквіваленту і об'єм витраченого на титрування розчину натрій тіосульфату; $m_{\text{екв}}$ – еквівалентна маса хлору, яка, як це видно з рівняння, чисельно дорівнює атомній масі хлору; q – наважка в грамах.

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?*

Таблиця 10.1 – Необхідні умови для визначення іонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}

Іон, 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) (1 ч. + 99 ч. NaCl)	Фіолетове / синє
Pb^{2+}	Гексаметилентетрамін (лужне середовище) $\text{pH} \cong 7,8-8,2$	Ксиленоловий оранжевий (1 ч. + 99 ч. KNO_3)	Фіолетово-рожеве / жовте
Zn^{2+}	Гексаметилентетрамін (лужне середовище) $\text{pH} \cong 7,8-8,2$	Ксиленоловий оранжевий (1 ч. + 99 ч. KNO_3)	Фіолетово-рожеве / жовте

В аналітичній практиці важливою є реакція взаємодії трилону з катіонами ряду металів, для яких комплексоутворення з іншими речовинами не характерне. Так, трилон утворює стійкі сполуки з катіонами лужноземельних металів – барієм, стронцієм, кальцієм і магнієм. Взаємодія трилону 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 етилендіамінтетраоцтової 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.

10.2 Індикатори комплексометрії

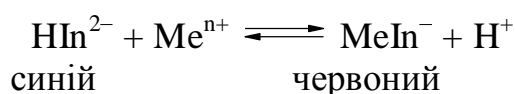
Точку еквівалентності при застосуванні комплексоутворення встановлюють двома способами:

- ☞ за допомогою індикатору, що утворює з одним із реагуючих іонів 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;

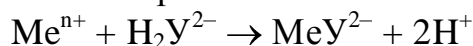
☞ за зміною рН визначають еквівалентне співвідношення реагуючих речовин. Для цього використовують звичайні кислотно-основні індикатори.

Швейцарський учений 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.

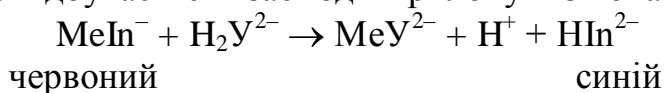
Специфіка застосування металіндикаторів полягає в тому, що вони дають забарвлені сполуки з катіонами визначуваних металів і не реагують з йонами робочого розчину, тоді як у більшості інших методів об'ємного аналізу індикатор дає кольорову реакцію з речовиною робочого розчину, введеного в невеликому надлишку. 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 індикатора – хромоген чорний). Трилонометричні визначення з цим індикатором проводяться за рН=7,0 – 11,0. У цих умовах більша кількість індикатора перебуває у вигляді аніонів HIn^{2-} синього кольору. Індикатор схематично позначається NaH_2In . Якщо до розчину солі металу додати невелику кількість індикатора, 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:

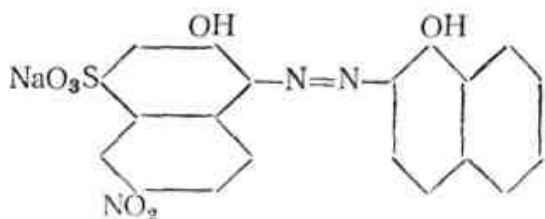


Після цього відбувається взаємодія трилону Б з йонами MeIn^- :



Таким чином, в еквівалентній точці винно-червоний колір розчину (MeIn^-) змінюється на синій (HIn^{2-}).

Хімічна формула еріохрому чорного Т:



10.3 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 вмісту йонів Кальцію у технічному препараті.

Готують розчин солі Кальцію, розчинивши точну наважку q , (г) в мірній колбі місткістю 100 см^3 . Відбирають піпеткою певний об'єм досліджуваного розчину (V_x , см^3) у конічну колбу, додають $5\text{--}10\text{ см}^3$ амонійного буферного розчину, $2\text{--}3$ 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 , см^3).

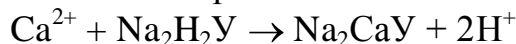
Обчислюють масову частку йонів Кальцію в технічному препараті:

де $C_{н(Т)}$ – молярна концентрація еквіваленту розчину трилону Б; $V_{(Т)}$ – об'єм витраченого розчину трилону Б, см^3 ; m_e – маса еквівалентна йонів Кальцію; q – маса наважки, яку взяли для досліді.

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 твердості води полягає в титруванні відміреного об'єму води розчином трилону Б з $C_n = 0,1$ 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 $C_n = 0,1$ 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 $C_n = 0,1$ на аналітичних терезах зважують з точністю до $0,0001\text{ г}$ $18,6\text{ г}$ трилону Б, переносять у мірну колбу на 1 л , розчиняють у дистильованій воді, доводячи об'єм розчину до риски.

Розчин індикатору готують так: еріохром чорний Т масою $0,5\text{ г}$ розчиняють у суміші буферного розчину об'ємом 20 см^3 ($20\text{ г } NH_4Cl + 100\text{ мл } 25\% \text{-ного } NH_3 \text{ в } 1\text{ л води}$) 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 $0,5\text{ ммоль}\cdot\text{екв}$, а на титрування повинно витратись не більше 5 см^3 розчину трилону Б з $C_n = 0,1$).

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 червоного кольору в синій.

Твердість води в моль/ м^3 обчислюють за формулою:

де $C_{\text{н (т.)}}$ і $V_{\text{(т.)}}$ – молярна концентрація еквіваленту 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 $1,5 \text{ моль/м}^3$; м'якою, якщо загальна твердість $3,0 \text{ моль/м}^3$; помірно твердою при загальній твердості $6,0 \text{ моль/м}^3$; твердою, якщо загальна твердість $8,5 \text{ моль/м}^3$ і дуже твердою, якщо загальна твердість 11 моль/м^3 і більше.

Контрольні питання.

- 1. На чому заснований метод комплексонометричного титрування?*
- 2. Якими способами можна встановити точку еквівалентності при комплексонометричному титруванні?*
- 3. Які сполуки називаються комплексонами? Наведіть приклад.*
- 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 комплексонометрії?*
- 9. Наявність йонів яких металів зумовлюють твердість води?*
- 10. В яких межах може коливатися твердість питної води?*

11 ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

План

11.1 Електрохімічні методи аналізу.

11.2 Оптичні методи аналізу.

11.3 Хроматографічні методи аналізу.

Фізико-хімічні методи засновані на використанні хімічних реакцій, перебіг яких супроводжується зміною фізичних властивостей аналізованої системи, наприклад її кольору, інтенсивності забарвлення, значення теплової або електричної провідності, прозорості тощо.

11.1 Електрохімічні методи аналізу

Потенціометричні методи 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 оборотних електродів. У найпростішому оборотному електроді, або напівелементі, електрод з елементарної речовини 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 відкладається 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 і хлоридсрібний електроди (рисунок 11.1).

У потенціометричному методі аналізу використовують два основні класи електродів:

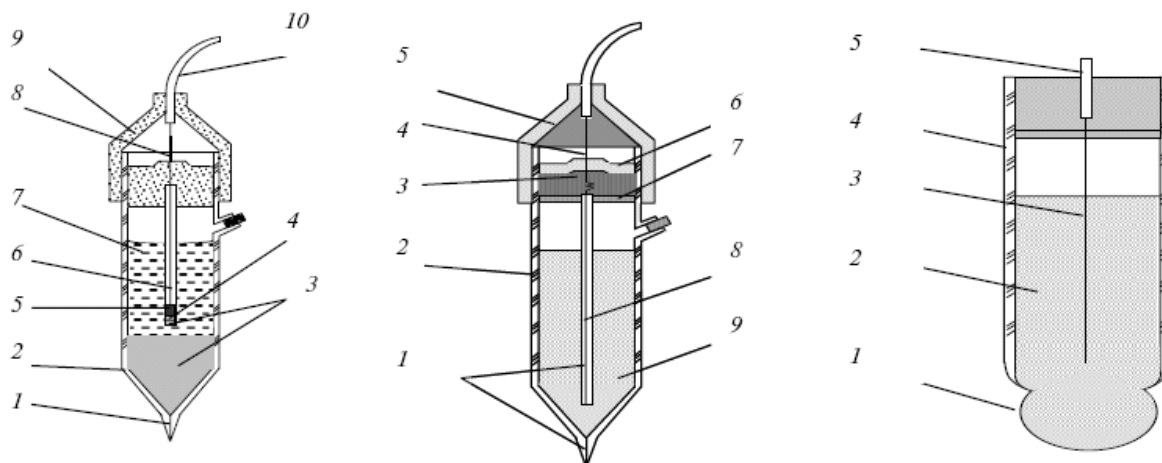
✓ електронообмінні електроди, на межах розділу фаз який протікають реакції з участю електронів;

✓ 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.

Найпростіший електронообмінний електрод – металева пластинка, занурена в розчин або розплав електроліту Zn/Zn^{2+} ; Cu/Cu^{2+} і т.д. Мембранні електроди мають форму пластинок з йонообмінного матеріалу, що контактують з двома розчинами електроліту $MX_1(c_1)/\text{мембрана}/MX_2(c_2)$.

Серед індикаторних йоноселективних електродів найбільше застосування отримав скляний електрод, призначений для вимірювання рН (рисунок 11.1).



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 – струмовідводний хлоридсрібний електрод;
- 4 – корпус;
- 5 – провід

а – каломельний електрод; б – хлоридсрібний електрод;
в – скляний електрод

Рисунок 11.1 – Типи електродів

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 токовідводом. 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. Струмовідводом 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 електрода 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 скляного кульки становить десяті частки міліметра і це виведе з ладу чутливий елемент.

Розрізняють два види потенціометричних вимірювань:

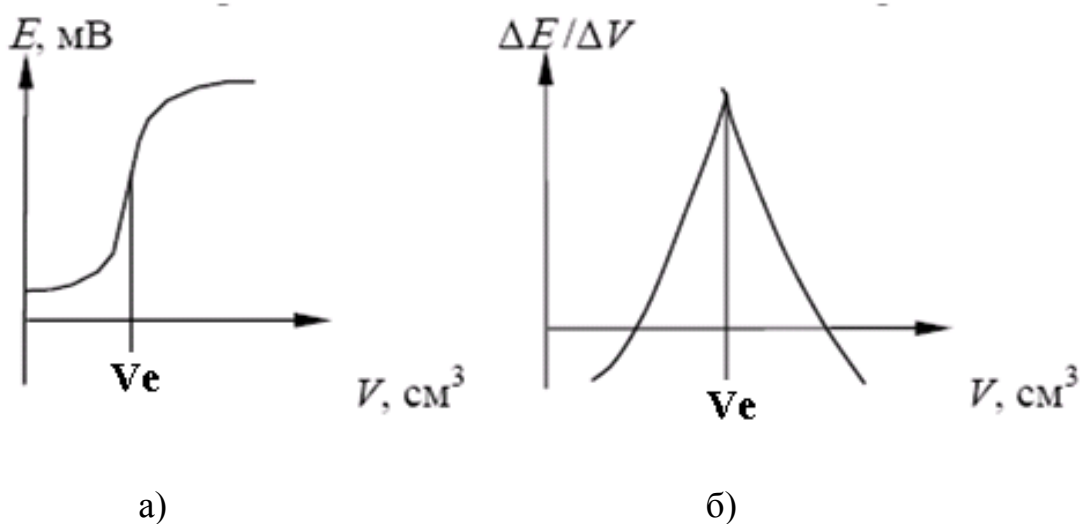
- пряма потенціометрія – визначення концентрації йонів, зокрема [H⁺], за допомогою рівняння Нернста по ЕРС гальванічного елемента. Найвідоміше застосування цього виду – рН-метрія;
- потенціометричне титрування засноване на використанні вимірювань електродного потенціалу для знаходження точки еквівалентності в різних реакціях.

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 підстройку приладів за буферним розчином.

Потенціометричний аналіз широко застосовують для безпосереднього визначення активності йонів, що знаходяться в розчині (пряма потенціометрія – йонометрія), а також для індикації точки еквівалентності при титруванні по

зміні потенціалу індикаторного електроду в ході титрування (потенціометричне титрування). Потенціометричне титрування засновано на використанні реакцій нейтралізації, окиснення-відновлення, осадження, комплексоутворення.

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 чарунки 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 11.2, а). Інший спосіб полягає в розрахунку зміни потенціалу на одиницю зміни обсягу реагенту $\Delta E/\Delta V$ (диференціальна крива титрування) (рисунок 11.2, б).



а) – залежність E від V ; б) – залежність $\Delta E/\Delta V$ від V

Рисунок 11.2 – Криві потенціометричного титрування

Диференціальна 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 11.3).

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.

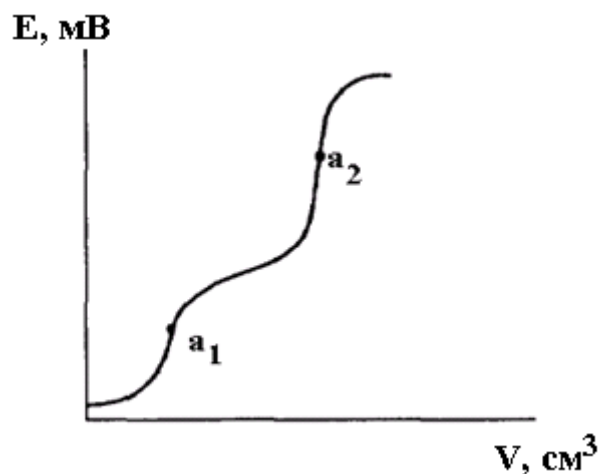


Рисунок 11.3 – Потенціометрична крива титрування суміші електролітів

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.

Електрогравіметричний метод аналізу

Електрогравіметричний метод – виділення речовин на електродах при дії постійного струму, отриманого від зовнішнього джерела. За законом Фарадея маса речовини, що виділяється при електролізі, пропорційна силі струму, часу і хімічному еквіваленту речовини.

Для виділення одного моля еквіваленту речовини потрібно близько 96500 кулонів електрики. Один кулон (1 Кл) – кількість електрики, що пройшла через провідник протягом 1с при силі струму в 1 А. Кількість речовини, що виділяється одним кулоном електрики, називають електрохімічним еквівалентом (ϵ), воно дорівнює молю еквівалента даної речовини, що ділиться на 96 500:

$$\epsilon = E/96500 = \frac{M}{n \cdot 96500}, \text{ г/(моль} \cdot \text{Кл)}.$$

Внаслідок протікання побічних процесів маса речовини, що виділяється при електролізі, зазвичай менше теоретично обчисленої за законом Фарадея, тобто вихід за струмом (η) найчастіше менше 100%. Тому маса речовини, яка виділяється на електроді:

$$m = \epsilon \cdot I \cdot \tau \cdot \eta \text{ або } m = \frac{M}{n \cdot 96500} \cdot I \cdot \tau \cdot \eta,$$

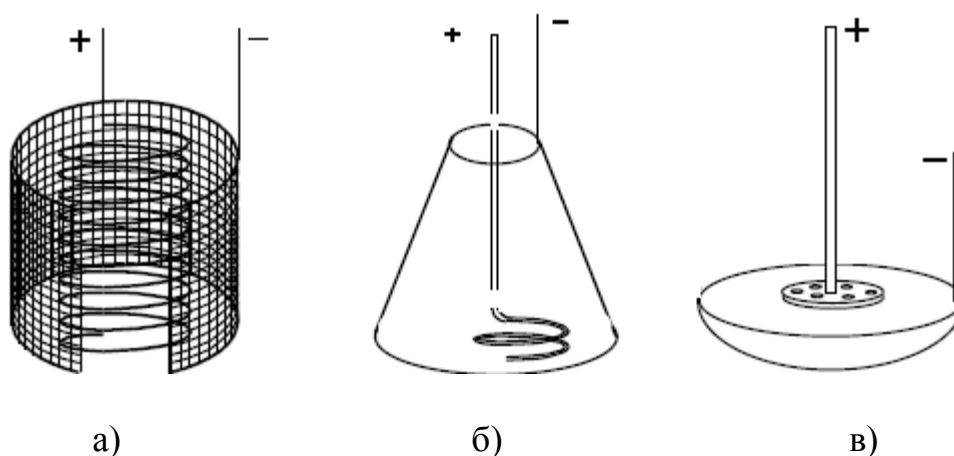
де m – маса речовини; I – сила струму, А; τ – час, с; ϵ - електрохімічний еквівалент, г/(моль·Кл); M – молярна маса речовини, яка виділяється на електроді, г/моль; η – вихід за струмом; n – число електронів, що беруть участь в електрохімічному процесі.

Електрогравіметрія знаходиться на стику електрохімічного і гравіметричного методів аналізу. На електроді виділяють метал і зважують. Таким чином визначають вміст металу в досліджуваному розчині.

Відомо два варіанти електрогравіметричних методів аналізу. Найбільш поширений, 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. Різниця потенціалів вимірюють за допомогою вольтметрів, силу струму – за допомогою амперметрів. Електроліз прискорюється при нагріванні і перемішуванні розчинів.

При електрогравіметричних методах зазвичай застосовують платинові електроди (сітчастий катод і згорнутий у спіраль анод) (рисунок 11.4).



а – сітчастий катод і спіральний анод; б – конічний катод та спіральний анод;
в – катод у вигляді чаші, анод – дисковий

Рисунок 11.4 – Електроди для електрогравіметричного аналізу

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 катода;
- 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.

Кондуктометрия

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 Om^{-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 пропорційно відстані між електродами l і обернено пропорційно площі їх поверхні S :

$$R = \rho (l / S), \quad (11.1)$$

де ρ – питомий опір ($\text{Om}\cdot\text{cm}$). При $l = 1\text{cm}$ і $S = 1\text{cm}^2$ маємо $R = \rho$, отже, питомий опір дорівнює опору 1cm^3 розчину, що знаходиться між двома паралельними пластинами площею 1cm^2 , які віддалені одна від одної на 1cm .

Розчин – тривимірний провідник. Величина опору будь-якого розчину залежить від геометрії осередку, в якому проводиться вимір, а саме: A –площі поперечного перерізу (в cm^2) двох однакових електродів, віддалених один від одного на відстані b (см). Відношення b/A називають постійною чарунки (Θ). На практиці труднощі розрахунку постійної (b/A) долається виміром

стандартного розчину з відомою електропровідністю, наприклад, розчину КСІ (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:

$$\lambda = 1000 \chi / c, \quad (11.2)$$

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 11.1.

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 - $V_{\text{титранта}}$. 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.).

Таблиця 11.1 – Граничні еквівалентні електропровідності йонів у водних розчинах при нескінченному розведенні при 25⁰С

Катіони	λ_{+}^0 , Ом ⁻¹ ·см ² ·моль ⁻¹	Аніони	λ_{-}^0 , Ом ⁻¹ ·см ² ·моль ⁻¹
H ⁺ (H ₃ O ⁺)	349,8	ОН ⁻	198,0
K ⁺	73,5	Сl ⁻	76,3
Na ⁺	50,1	СН ₃ СОО ⁻	40,9

Наприклад, при титруванні розчину сильної кислоти НСl розчином луку NaOH електропровідність розчину спочатку зменшується, тому що концентрація йонів водню зменшується при реакції з гідроксид-іоном з утворенням води: H⁺ + ОН⁻ = Н₂О.

Сумарна кількість йонів зберігається, тому що йони водню еквівалентно замінюються йонами лужного металу Na⁺. У момент повної нейтралізації електропровідність досягає мінімуму. При подальшому додаванні луку після точки еквівалентності має місце збільшення електропровідності, так як в розчині з'являється надлишок йонів ОН⁻ з великою рухливістю.

Електропровідність розчину вимірюють після додавання кожної порції титранту. За результатами титрування будують криву титрування. Хід кривої титрування представлений на (рисунок 11.5).

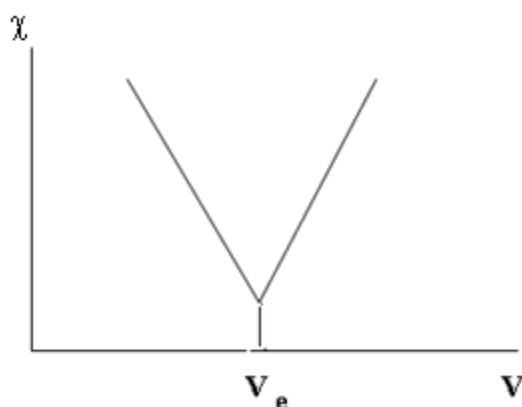


Рисунок 11.5 – Крива кондуктометричного титрування розчину НСl розчином NaOH

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: $C(\text{HCl}) = C(\text{NaOH}) \cdot V_e(\text{NaOH}) / V(\text{HCl})$

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 11.6).



Рисунок 11.6 – Кондуктометр промисловий BL

Вольтаметр

Вольтаметрний метод аналізу заснований на використанні явища поляризації мікроелектроду, отриманні та інтерпретації вольт-амперних (поляризаційних) кривих, що відображають залежність сили струму від прикладеної напруги. Вольтаметр використовує два електроди: робочий електрод з малою поверхнею, який поляризується, і неполяризуемий електрод порівняння. Якщо робочим електродом є ртутний крапельний, то метод аналізу називається полярографічним.

Вольт-амперна крива (полярографічна хвиля).

Оскільки в вольтаметрії один з електродів не поляризується і для нього потенціал залишається постійним, напруга, що подається на чарунку, 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 (полярограма) відображає електрохімічний процес, що відбувається тільки на одному електроді. Якщо в розчині присутні речовини, здатні електрохімічно

відновлюватися або окислюватися, то при накладенні на чарунку, 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 вольт-амперна криву (рисунок 11.7).

При низьких значеннях потенціалу (ділянка OA), величина якого не достатня для того, щоб на робочому мікроелектроді відбувалася електрохімічна реакція, через чарунку 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 деполяризатор з приелектродного шару вичерпаний у результаті електрохімічної реакції, а збіднений шар збагачується за рахунок дифузії деполяризатора з об'єму розчину. Швидкість дифузії в цих умовах контролює швидкість електрохімічного процесу в цілому. Такий струм називають граничним дифузійним.

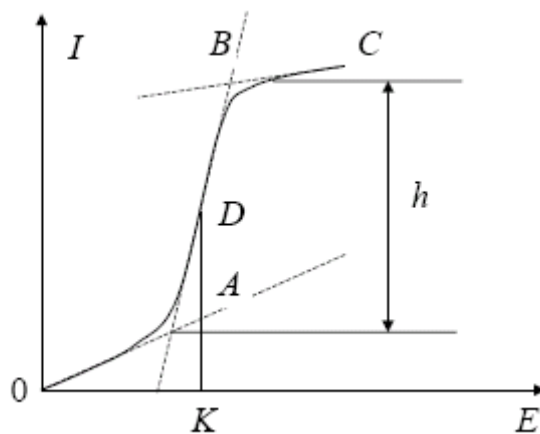


Рисунок 11.7 – Вольт-амперна крива

Якщо з точок A і B провести паралелі щодо осі абсцис, то ділянка h - висота хвилі. Якщо відстань від A до B розділити навпіл і з точки D опустити перпендикуляр, то потенціал в точці K називається потенціалом напівхвилі ($E_{1/2}$), він дорівнює $1/2$ дифузійного струму. Полярограмма містить цінну аналітичну інформацію: потенціал напівхвилі $E_{1/2}$ є якісною характеристикою деполяризатора, 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:

$$m = M \cdot Q / F \cdot n \quad (11.3)$$

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:

$$Q = I \cdot \tau \quad (11.4)$$

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% -вим 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, витрачений на аналіз, вимірюють або за допомогою кулонометров (рисунок 11.8), або графічно, по побудованій діаграмі 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 за рівнянням: $Q = I \cdot \tau$.

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 міді, свинцю, вісмуту 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%.

Рисунок 11.8 – Кулонометр «Експерт 006»

Кулонометрическое титрування

Кулонометричне титрування засноване на електрохімічному отриманні титранту (електрогенеруванні титранту) з подальшою реакцією його з аналізованою речовиною. Якщо титрант електрогенерується безпосередньо в розчині аналізованої речовини, то таке титрування називається кулонометричним титруванням з внутрішньою генерацією. Якщо титрант отримують електрогенеруванням в окремому посуді, а потім подають його в аналізований розчин, таке титрування називають кулонометричним титруванням з зовнішньою генерацією. Цей вид титрування використовується дуже рідко.

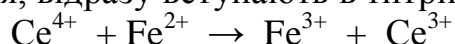
Кулонометрическое титрування завжди проводять в амперостатичному режимі і застосовують великі струми для електролізу, що дозволяє виконувати кулонометричне титрування експресно. Витрачена кількість електрики на генерацію титранта буде еквівалентною вмісту аналізованої речовини в аналізованій пробі.

Розглянемо процес кулонометричного титрування на прикладі визначення Церію(IV). У осередок для титрування поміщають точний об'єм розчину церію і вводять надлишок солі Феруму(III). У розчин опускають два платинових електроди і від'єднують їх до джерела постійного струму.

Після подачі на електроди напруги на катоді почнуть відновлюватися йони Феруму(III): $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.

Іони Ce^{4+} при цьому відновлюватися не будуть, так як в розчині знаходиться великий надлишок іонів Fe^{3+} .

Іони Fe^{2+} , які утворилися, відразу вступають в титриметричну реакцію з Ce^{4+} :



Цей процес буде тривати до тих пір, поки всі йони Церію(IV) не будуть відтитровані. Момент еквівалентності визначають звичайними індикаторним, потенціометричним, амперометричним методами.

Кількість електрики, яку витратили на електрогенерування титранту у вигляді іонів Fe^{2+} буде еквівалентною змісту іонів 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 по точності і чутливості 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%.

11.2 Оптичні методи аналізу

Оптичні методи аналізу засновані на використанні явища випускання електромагнітного випромінювання атомами або молекулами досліджуваної речовини, або взаємодії електромагнітного випромінювання з речовиною. Так як природа випромінювання залежить від якісного та кількісного складу речовини, то це дозволяє проводити аналіз речовин.

За характером взаємодії випромінювання з досліджуваною речовиною (за поглинанням випромінювання) і способом його вимірювання розрізняють: абсорбційну спектроскопію; нефелометрію; турбидиметрію; люмінесцентний аналіз.

У фотометричному аналізі використовують поглинання електромагнітного випромінювання в УФ, видимій та ІЧ-областях спектру. Найбільшого поширення набули фотометричні 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 фотометричному 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:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon_\lambda l c} \quad (11.5)$$

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: $\lg I = \lg I_0 - \varepsilon_\lambda l c$; $\lg(I_0/I) = A = \varepsilon_\lambda l c$.

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 фотометричного 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 постійних концентраціях і товщині поглинаючого шару A залежить від довжини хвилі. 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 фотометричних 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 градууювального графіка (рисунок 11.9).

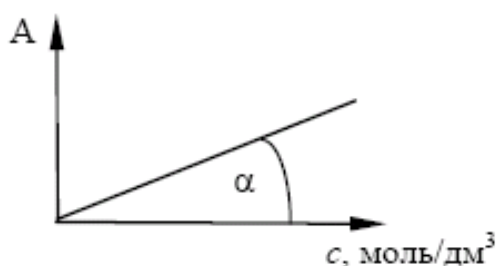


Рисунок 11.9 Градууювальний графік

Опис фотоелектроколориметрів і підготовка їх до роботи

Колориметри фотоелектричні концентраційні КФК-2МП 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 градуювання приладів споживачем.

Спектральний діапазон роботи КФК-2МП від 315 до 980 нм, а КФК-3 від 315 до 990 нм (рисунок 11.10). 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.



а – фотоелектроколориметр КФК-2;
б – фотоелектроколориметр КФК-3

Рисунок 11.10 – Фотоелектроколориметри

При роботі на фотоелектроколориметрі слід дотримуватися вказівки щодо їх експлуатації.

Забороняється приступити до роботи на колориметрі без попереднього ознайомлення з його роботою, конструкцією і призначенням усіх органів управління.

Вимірювання на колориметрі слід проводити при температурі навколишнього повітря від 10 до 35 °С, при вологості повітря 50 - 80%.

Поблизу колориметра не повинні перебувати потужні джерела електричних, магнітних полів, потужні джерела світла і нагрівальні пристрої.

Не допускається попадання прямих сонячних променів на колориметр.

Установку довжин хвиль необхідно виконувати підведенням з боку коротких хвиль до більш довгих.

Робочі поверхні кювет повинні перед кожним вимірюванням ретельно протиратися спиртоєфірною сумішшю.

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 нахиляти кювету з рідиною. Закривати кювети кришкою. Після зміни світлофільтру, а також після знаходження колориметра 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.

Вибір світлофільтра

Наявність в колориметрі вузла світлофільтрів і набір кювет дозволяє підібрати таке їхнє сполучення, при якому похибка у визначенні концентрації 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: оптична щільність має максимальну величину; хід кривої приблизно паралельний горизонтальній вісі, тобто оптична щільність мало залежить від довжини хвилі.

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 підбрану 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 0,3 - 0,2, 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 осі 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 кювету тієї ж робочої довжини, з якою проводилася градування, встановити відповідну довжину хвилі λ і виміряти оптичну щільність розчину.

Визначення вмісту міді

Метод заснований на утворенні аміачного комплексу Купруму(II), який володіє інтенсивно синьо-фіолетовим забарвленням. Визначенню Купруму(II) заважають Кобальт і Нікель, що утворюють пофарбовані аміакати, а також Ферум, Алюміній і Свинець, які утворюють малорозчинні гідроксиди. Для усунення йонів, що заважають визначенню, застосовують маскуючі комплексоутворювачі.

Прилади і реактиви: фотоколориметри КФК-3, КФК-2МП; колби мірні місткістю 50 і 1 дм³; піпетки місткістю 5,0; 10,0; 25,0 см³; робочий розчин солі міді, 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:

- 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 міді, що містить 2,5; 5,0; 7,5; 10; 12,5 і 15 міліграм Купруму(II) додають в кожну колбу 10 см³ 5%-ного розчину аміаку і доводять об'єм кожного розчину до 50 см³ дистильованою водою. Через 10 мін приступають до вимірів;
- з вибраним світлофільтром 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. Будується графік залежності $A = f(C)$;

До 5 мл аналізованого розчину, що містить сіль Купруму(II), приливають 10 мл 5%-ного розчину аміаку і доводять об'єм розчину до 50 мл 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 градувальним графіком знаходять вміст Купруму(II) в аналізованому розчині. Методом найменших квадратів знаходять довірчий інтервал результату і стандартне відхилення.

11.3 Хроматографічні методи аналізу

Хроматографія – це фізико-хімічний метод розділення речовин, заснований на використанні сорбційних процесів в динамічних умовах.

Хроматографічні методи застосовують для розділення, аналізу та дослідження властивостей хімічних сполук. Відмінними рисами хроматографічних методів аналізу є: висока ефективність, простота експерименту, селективність, експресність, можливість автоматизації в поєднанні з іншими фізико-хімічними методами. Особлива цінність цих методів полягає в тому, що за допомогою хроматографії можливе розділення сполук з близькими властивостями.

У 1903 р. російський ботанік Цвет М. С. опублікував роботу "Про нову категорію адсорбційних явищ і про застосування їх до біохімічному аналізу", що поклала початок хроматографії.

Сутність методу за Цветом М. С.:

"При фільтрації змішаного розчину через шар адсорбенту пігменти ... розглядаються у вигляді окремих по різному пофарбованих зон. Подібно світловим променям у спектрі різні компоненти складного пігменту закономірно розподіляються один за одним у стовпі адсорбенту і стають доступні якісному визначенню. Такий розфарбований препарат я називаю хроматограмою, а відповідний метод аналізу хроматографічним ... "

Так як Цвет М. С. пропускав досліджуваний розчин через стовп адсорбенту, що знаходиться у скляній трубці, цей метод був названий **колоночною хроматографією**.

Хроматографія – сучасний і високоефективний метод, який 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.

Сутність хроматографії – речовини, що розділяються переміщуються через шар НФ разом з РФ з різною швидкістю внаслідок різного сорбування. Тобто хроматографічний процес полягає у переміщенні рухомої фази (РФ), яка містить компоненти суміші, що розділюють, відносно нерухомої фази (НФ). РФ може бути рідина (розчин аналізованої суміші речовин) або газ (суміш газів або парів речовин); НФ – тверда речовина або рідина, адсорбована на твердій речовині, яка називається носієм. При русі РФ вздовж нерухомої фази компоненти суміші сорбуються на НФ. Кожний компонент сорбується у відповідності зі спорідненістю до матеріалу НФ. Тому НФ називають сорбентом. Захоплені сорбентом молекули можуть перейти в РФ і просуватися з нею далі, потім знову можуть сорбуватися. Таким чином, відбувається розподіл молекул кожного компонента між двома фазами. Чим більше спорідненість компонента до НФ, тим сильніше він сорбується і довше затримується на сорбенті, тим повільніше він просувається з РФ.

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.

Виділяють: 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).

За технікою виконання хроматографічні методи класифікуються на (таблиця 11.2): колоночні (поділ в колонках) і площинні (поділ проводиться на спеціальному папері (паперова хроматографія) або в тонкому шарі сорбенту (тонкошарова хроматографія). Колонкова хроматографія – найбільш поширена.

У якісному аналізі для розділення та виявлення катіонів та аніонів часто використовують площинну хроматографію (паперову та тонкошарову) і йонний обмін у колонках. Паперова і тонкошарова хроматографії відрізняються простотою, експресивністю, наочністю розділення, простотою виявлення хроматографічних зон, можливістю аналізувати невеликі кількості речовин.

При класифікації слід враховувати природу РФ і НФ, механізм взаємодії між фазою і речовинами, що розділяють.

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.

Таблиця 11.2 – Класифікація хроматографії

Вид хроматографії	НФ	РФ	Механізм розділення
Газова: газоадсорбційна	тверде тіло	газ	адсорбція
газорідинна	рідинна на носії	газ	розподілення (розчинення)
Рідинна: твердорідинна	тверде тіло	рідина	адсорбція
рідкорідинна	рідинна на носії	рідина	розподілення
йонообмінна	тверде тіло	рідина	обмін йонів
осадова	тверде тіло	рідина	утворення малорозчинних сполук
комплексоутворювальна	рідинна на носії	рідина	утворення комплексних сполук
окисно-відновна	тверда	рідка	реакції окиснення- відновлення

Паперова хроматографія як метод розділення і ідентифікації йонів

Паперова хроматографія – це вид методу розподільної хроматографії, в якому носієм нерухомого розчинника служить очищений від домішок фільтрувальний папір.

Цей метод набув велике значення в дослідженні білків, вуглеводів, жирів, антибіотиків, гормонів, каротиноїдів, алкалоїдів та багатьох інших природних сполук.

Нерухомою фазою зазвичай є вода. Рухомий фазою служить органічний розчинник або суміш органічних рідин і води в різних співвідношеннях. Рухома і нерухома фази не повинні змішуватися.

Для водорозчинних речовин в якості рухомої фази застосовуються органічні розчинники, насичені водою, яка служить нерухомою фазою. Нерозчинні у воді речовини повинні хроматографуватися водними розчинами органічних речовин, а нерухомою фазою є неполярні органічні розчинники.

Рухома фаза просувається уздовж аркуша паперу, головним чином за рахунок капілярних сил.

Для кількісної оцінки рухливості речовини в хроматографічній системі використовують коефіцієнт рухливості R_f , рівний відношенню відстані l , пройденої речовиною, до відстані, пройденої розчинником L : $R_f = \frac{l}{L}$.

R_f можна визначити експериментально: на хроматограмі вимірюють відстань l від лінії старту речовини до центру плями (рис. 11.11) і відстань від лінії старту до лінії фінішу розчинника – L . Величина R_f характеризує становище зони речовини на хроматограмі. 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

$$R_{f(1)} - R_{f(2)} \geq 0,1$$

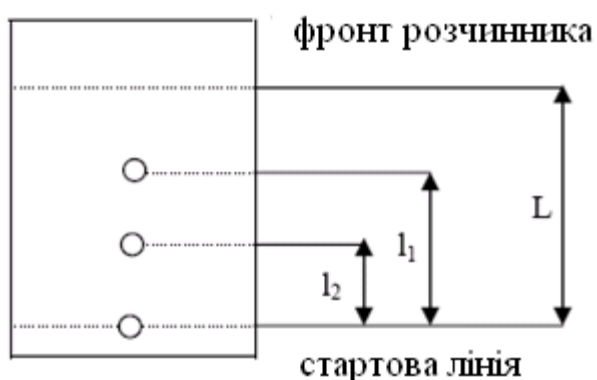


Рисунок 11.11. – Визначення R_f

На рухливість речовини в умовах хроматографії на папері впливає не тільки коефіцієнт розподілу ($D = C_s/C_m$, де C_m і C_s – концентрації речовини в рухомій і нерухомій фазах відповідно), але і взаємодія їх з волокнами паперу, характеристика паперу і умова проведення експерименту.

Для отримання хроматограми аркуш паперу після нанесення проби поміщають в хроматографічну камеру з

рухомою фазою. Розчинник під дією капілярних сил просувається по паперу, розділяючи пробу на окремі компоненти. Залежно від напрямку руху розчинника розрізняють:

- спадаючу паперову хроматографію (потік рухається зверху вниз);
- 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.

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»;
- в порівнянні з тонкошаровою хроматографією: поділ відбувається повільніше, шар сорбенту нестійкий до агресивних реактивів.

Поділ і виявлення катіонів III аналітичної групи способом осадової 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 (осадова хроматографія).

Папір готується безпосередньо перед виконанням аналізу.

Реактиви та обладнання:

Нітрат срібла, $C(\text{AgNO}_3) = 0,25$ моль/л;

Нітрат ртуті (I), $C(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) = 0,25$ моль/л;

Нітрат свинцю (II), $C(1/2 \text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,25$ моль/л;

Йодид калію, 5%-ий водний розчин;

Гідроксид натрію, $C(\text{NaOH}) = 0,5$ моль/л;

Фільтрувальний папір (синя стрічка);

Підготовка до хроматографування паперу.

Фільтрувальний папір (синя стрічка) просочують 5% розчином йодиду калію, занурюючи його на 3-5 хв в даний розчин. Висушують папір на повітрі. Сухий папір розрізають на квадрати розміром 4 x 4 см.

Отримання осадової хроматограми.

У центр паперового квадрату наносять капіляром досліджуваний 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 в 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: в 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 плумбіта натрію Na_2PbO_2 , на хроматограмі залишається світло-жовте кільце AgJ . При надлишку лугу 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).

Тонкошарова хроматографія

Вперше цей метод застосували російські вчені Н.А. Ізмайлов і М.С. Шрайбер в 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 підкладку – пластина з алюмінієвої фольги, скла, поліефірної плівки. Аналізована рідка проба наноситься на лінію старту (2-3 см від краю пластинки). Платівку 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 ефір, бензол, ацетон, етиловий спирт та інші спирти, діетиловий ефір, етилацетат, вода.

Використовуються також суміші з декількох розчинників. Наприклад, при хроматографуванні амінокислот використовують суміш н-бутанолу з оцтовою кислотою і водою. При аналізі неорганічних йонів як розчинники використовують буферні розчини, що створюють постійне значення рН.

У ТШХ використовують висхідний, низхідний і горизонтальний спосіб отримання хроматограм.

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 пробкою 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 в 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 платівки (зазвичай механічним шляхом), а потім її визначають методом кількісного аналізу.

Для визначення кількості речовини безпосередньо на платівці використовують фотометричний метод кількісного детектування за допомогою спектроденсітометра.

Спектроденситометр визначає вміст речовини в 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 в плямі є вимірювання її площі (за допомогою міліметрової кальки). За заздалегідь побудованим градувальним графіком залежності площі плями від маси речовини знаходять кількість адсорбованої в плямі аналізованої речовини. При вмісті речовини в межах від 1 до 80 мкг залежність площі плями від маси речовини носить лінійний характер.

Йонообмінна хроматографія

Йонообмінна хроматографія заснована на оборотному стехіометричному обміні йонів, які знаходяться в досліджуваному розчині, на рухливі йони, що входять до складу йонообмінника або йоніту. Йоніти або йонообмінники – це тверді нерозчинні речовини, здатні обмінювати свої йони на йони зовнішнього середовища. За хімічним складом йоніти підрозділяються на йонообмінники мінерального і органічного походження.

З мінеральних йонітів найбільш часто використовують силікагель, пермутит; з органічних – целюлозу, сульфовугілля і синтетичні високомолекулярні речовини – йонообмінні смоли.

Залежно від знака заряду йонів, які обмінюються, йонообмінні смоли діляться на катіоніти і аніоніти. Існують також амфотерні йоніти – амфоліт, здатні одночасно обмінювати як катіони, так і аніони.

До катіоніту відносяться речовини, що володіють властивостями 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: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ і 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 і ін. Хімічні формули катіонітів можна зобразити наступним чином: RH (катіоніт знаходиться в Н-формі), R-Na (катіоніт – в Na-формі). Катіонообмінні реакції записують як звичайні хімічні гетерогенні реакції: $\text{RH} + \text{Na}^+ \leftrightarrow \text{RNa} + \text{H}^+$

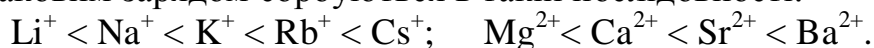
Аніоніти – речовини, що володіють властивостями основ, здатні до обміну аніонів. Аніонообмінні смоли також отримують реакцією полімеризації або поліконденсації різних аміносполук, формальдегіду та ін. Основні властивості аніонітів визначаються наявністю амінних і іміногруп ($-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$), 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). Аніонообмінну реакцію можна записати так: $\text{R-OH} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{RCl} + \text{OH}^-$.

Йонообмінні смоли, що застосовуються в хімічному аналізі, повинні мати наступні властивості: бути хімічно стійкими в різних середовищах; механічно

міцними в сухому і набряклому стані; володіти великою поглинальною здатністю; володіти повною оборотністю процесів обміну. Йонообмінна здатність залежить від рН середовища, концентрації розчину, який хроматографується, властивостей йонів, які поглинаються, і інших факторів.

Йонообмінники, що містять сильнокислотні або сільноосновні 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: $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Th}^{4+}$.

Користуючись цими рядами, можна передбачити, які катіони і в якій послідовності елююватимуться. Чим далі будуть перебувати один від одного йони в 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.

Контрольні питання

- 1. На чому ґрунтуються потенціометричні методи аналізу?*
- 2. Який електрод називають індикаторним і який електродом порівняння?*
- 3. У чому сутність потенціометричного визначення рН розчину?*
- 4. Назвіть основні індикаторні електроди.*
- 5. Які вимоги пред'являють до реакцій, які застосовують у потенціометричному титруванні?*
- 6. Який вигляд мають криві потенціометричного титрування?*
- 7. Які процеси протікають при електрогравіметричному аналізі?*
- 8. Який порядок виділення металів при електролізі розчину, що містить катіони декількох металів?*
- 9. Що називається коефіцієнтом пропускання і оптичною щільністю?*
- 10. Яким рівнянням виражається основний закон світлопоглинання Бугера - Ламберта - Бера?*
- 11. Які фактори можуть привести до порушення лінійної залежності оптичної щільності від концентрації розчину?*
- 12. Які фактори необхідно враховувати при виборі товщини шару світлопоглинача (кювети)?*
- 13. В чому сутність методу градувального графіка і які його особливості?*
- 14. Як вибрати довжину хвилі (світлофільтр) для фотометричних визначень?*
- 15. У чому сутність методів хроматографії?*

16. Сорбенти та розчинники, які найбільш часто застосовуються в хроматографії.
17. Сутність методу йонообмінної хроматографії?
18. Сутність методу осадової хроматографії та її види.
19. Яку властивість поділюваних речовин характеризується показником R_f ? У чому його фізичний зміст?
20. Які фактори впливають на величину R_f ?

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

- 1 Алексеев В. Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972.
- 2 Алексеев В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа. – М.: Химия, 1978.
- 3 Жаровський Ф. Г., пилипенко А.Т., Пятницький І.В. Аналітична хімія.– К.:Вища школа, 1969.
- 4 Крешков А. П. Основы аналитической химии, т.І, т.ІІ, т.ІІІ. – М.: Химия, 1976, 1977.
- 5 Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. –М.: Химия, 1979.
- 6 Пономарев В. Д. Аналитическая химия, т.І, т.ІІ. – М.: Высш. шк., 1982.
- 7 Пятницький І. В. Теоретические основы аналитической химии. – Киев: Вищ. шк., 1978.