

Бугаєвський О.А., Дрозд А.В.,
Науменко В.А., Юрченко О.І

Лабораторний практикум з аналітичної хімії

Навчальний посібник

*Затверджено
УМЦ ХДУ
протокол № 27 від 20. 10. 1998*

Харків 1998

Міністерство освіти України

УДК 543

Бугаєвський О. А., Дрозд А. В. Науменко В. А., Юрченко О. І.
Лабораторний практикум з аналітичної хімії / Під редакцією
О.А.Бугаєвського і А.В.Дрозда. Харків: ХДУ, 1998. — 140 с.

ISBN 966-03-0562-1

В навчальному посібнику наведені лабораторні роботи з кількісного аналізу класичними та фізико-хімічними методами. Після теоретичного вступу до кожного розділу наведено алгоритми лабораторних робіт, які охоплюють основні стадії аналізу від пробопідготовки до обробки результатів.

Для студентів хімічного та біологічного факультетів університету.

Стор. 140, Табл.12, Ілл 21, Бібл.11

Рецензенти

А.Б.Бланк, д-р хім наук, проф.

Ю.В.Сич, канд. хім наук, доц.

Рекомендовано до опублікування
кафедрою хімічної метрології Харківського державного університету,
протокол № 2 від 8.10.1998 р

© Харківський державний університет, 1998.

Вступне слово

Хімічний аналіз конкретного об'єкту – багатоступеневий процес. Теми лабораторних робіт в університетській освіті мають ілюструвати не тільки експериментальні прийоми, а й теоретичні засади, що описують явища на певних ступенях. Розуміючи ці явища, свідомо вибираємо певний метод і алгоритм аналізу і оптимізуємо умови кожного ступеня. В хімічній освіті в першу чергу зосереджують увагу на хімічних процесах. В останні роки на кафедрі відчутна шкідлива тенденція, з гіпертрофованою увагою до хімічних процесів у розчинах, переважно на заключному ступені аналізу. Більшістю ступеней аналітичного процесу, нехтували, відриваючись від об'єкту, від речовини. Наприклад, щодо процесу відокремлення створено дивні ілюзії, такі як: «дистиляція – засіб роботи тільки синтетиків». Підбираючи лабораторні роботи, що подані в збірці, ми намагались повернутись до вихідної речовини, дати уявлення про аналіз як про складний багатоступеневий процес.

Загальні відомості в кожній лабораторній роботі наведено так, щоб змусити студента працювати творчо, відповідаючи на запитання, чому вибрано саме такі умови операцій у алгоритмі аналізу. Перелік реактивів та обладнання перед алгоритмом полегшує підготовку до виконання роботи. Подібна форма документів з методик аналізу є стандартною на практиці, і до неї варто призвичаюватись.

В наш вік стримкого прогресу морально старіє не тільки лабораторне обладнання, а й обчислювальна техніка і прийоми роботи з нею. Анахронізмом видаються тепер логарифмічна лінійка та механічний арифмометр. Вже застаріли і улюблені студентами мікрокалькулятори, бо для нескладних поточних обчислень і побудови графіків зручно і доцільно вживати комп'ютери. Користувач тепер може не створювати комп'ютерних програм, а вживати зручні програмні комплекси. У додатку до збірки розглянуто приклади розрахунків, що можна здійснити і на застарілих комп'ютерах класу «ІВМ ХТ».

Брак досвіду відчуваємо також у вжитку української мови в освіті. А так звана “наукова” російська занадто засмічена “канцеляритом” (наприклад, замість простого “раствор разбавляют” - неооковирне “производится разбавление раствора”). Редагуючи текст, ми боролися як із “суржигом”, так і з “канцеляритом”. Доводилось вирішувати і термінологічні проблеми. Не все вийшло вдалим, і укладачі з вдячністю сприймуть дружні зауваження як зі змісту, так і з мовних проблем. Сподіваємось, якщо студенти не сприймуть якихось фрагментів, їм допоможуть їх викладачі або укладачі збірки.

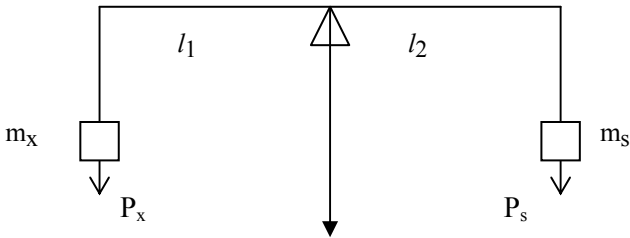
Готуючи збірку до видання, укладачі зустріли підтримку і допомогу (як порадами, так і технічну) від багатьох студентів і співробітників. Усіх пригадати не маємо змоги. Особливо відзначимо І.М.Баскіра та В.Білик.

1. ГРАВИМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ

1.1. Терези і принцип зважування

Масу речовини, m , вимірюють, зважуючи речовину. Вага P є пропорційною масі, $P = mg$, де g – прискорення сили тяжіння.

Зважуючи, силу притягування порівнюють з відомою за величиною силою, створеною пружиною, пневматичним, гідравлічним або електродинамічним устроєм. Найпоширенішим є “класичний” метод: силу притягування зрівноважують вантажем відомої маси на важелі.



В умовах рівноваги співпадають моменти сил,

$$M_x = M_s, \quad P_x l_1 = P_s l_2, \quad m_x g l_1 = m_s g l_2,$$

де $l_1 = l_2$ то $m_x = m_s$, M_x, M_s - моменти сил тяжіння, l_1, l_2 довжини плеч коромисла, m_x, m_s маси об'єкту і гирь - відомого вантажу порівняння. Показання засобів вимірювання ваги, що застосовані на цьому принципі, не залежать від прискорення сили тяжіння.

Терези класифікують, виділяючи: зразкові - Ia, I, II, III, IV розрядів; лабораторні загального призначення 1, 2, 3, 4 класів. Відповідно класифікують і гирі.

КОНСТРУКЦІЯ АНАЛІТИЧНИХ ТЕРЕЗІВ

У сучасні аналітичні терези вмонтовано інтерфейси, що сполучають устрої. У них повністю автоматичне внутрішнє градування з урахуванням температури, пристрої для тарування у всьому діапазоні зважування, що наділені уніфікованим набором засобів автоматизації. На рис.1 показано як приклад аналітичні терези фірми Sartorius.

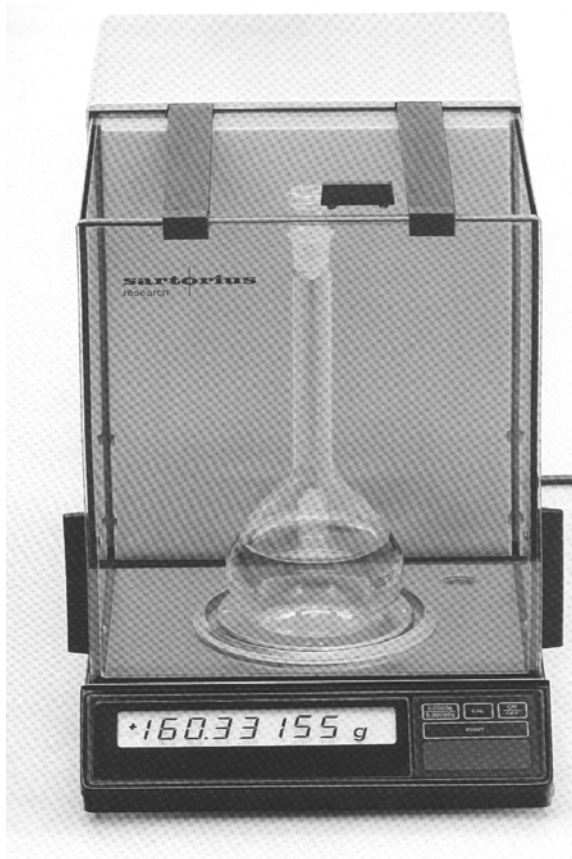


Рис.1.1

Однією з найбільш поширених у нашій країні моделей аналітичних терезів є ВЛР-200г, схему яких наведено на рис. 2.

У них вмонтовано гирі на неповну наважку і шкалу. Основні вузли терезів: основа (1), коромисло (10) зі стрілкою, сережки (8) з підвісками (3), заспокоювачі коливань (5) коромисла, гирьовий механізм (15), ізолює (6), оптичний устрій з екраном (17) для відліку, ділильний устрій (16), кожух, трансформатор. На основі закріплено стійку (13), нижню частину якої закрито кожухом (4).

Ручкою, що розташована під основою в центрі, підстроюють чіткість зображення шкали. Двома з трьох ніжок (18), що вклучені в

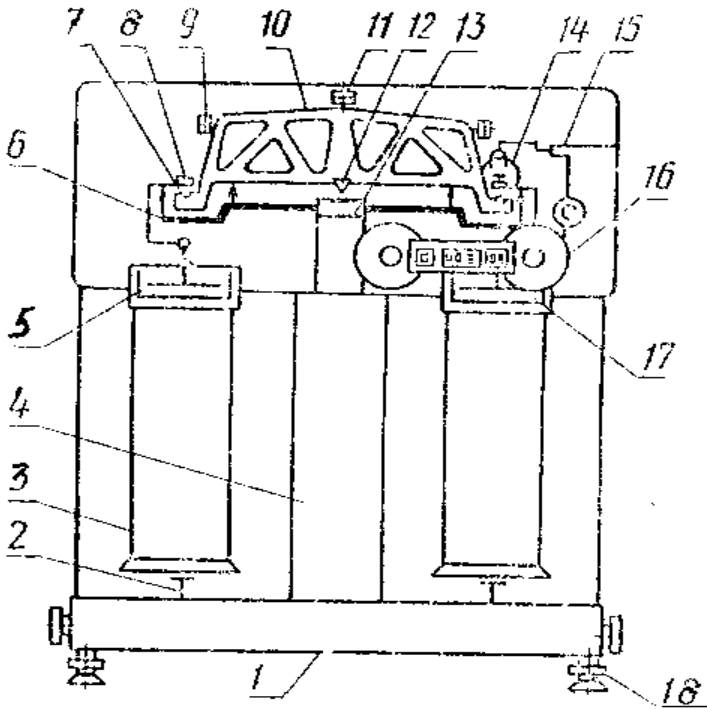


Рис. 1.2

основу, встановлюють її у горизонтальне положення.

На коромислі закріплено: опорну призму (12), сідла з вантажоприймальними призмами (7). Положення рівноваги коромисла регулюють гвинти з тарувальними гайками (9), що вкручено зліва і справа в коромисло. Центр ваги рухомої частини регулюють гвинтом (11) з відповідними гайками. Повітряні заспокоювачі коливань коромисла – це 2 пари корпусів, верхніх (стаканів) і нижніх, закріплених на платі терезів. Гирьовий механізм накладає вмонтовані гирі (14) на планку правої сережки або знімає їх. На бокову стінку кожуха терезів винесено ручку керування механізмом. Її поворотам відповідають цифри у вікні кожуха, що вказують масу (у сотнях міліграмів – за

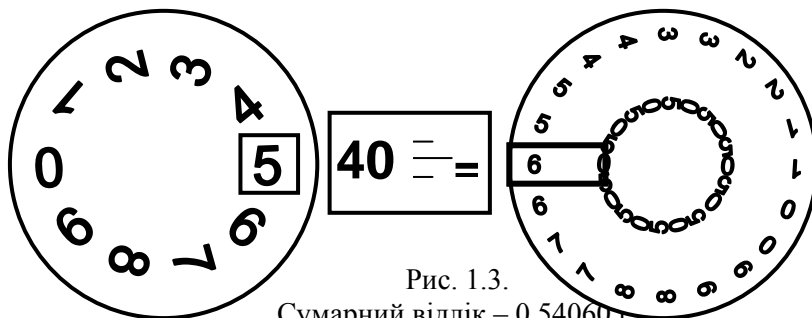


Рис. 1.3.
Сумарний відлік – 0,54060 г.

лімбом гирьового механізму. На оптичну шкалу нанесено позначки: 101 оцифрована (від 0 до 100), а обабіч їх - по 12 запасних. Вони дають відлік в десятках і одиницях міліграмів. Відлік в сотих частках міліграму – за диском ділильного пристрою.

Щоб знімати показання шкали, на екрані є позначка - два паралельних штрихи. Ручку механізму регулювання нульової позиції шкали винесено на бокову стінку кожуха.

Терези вмикають поворотом будь-якої ручки у верхнє положення. Повертаючи їх у нижнє положення, вимикаємо терези: ізолюємо коромисло і сережки; а пружинні аретири дотикаються шальок. У механізм ізолюру входять: валик з ексцентриками, штанга ізолюру, важелі з підхватами, аретири (2), і дві ручки, що винесені на бокові стінки основи терезів.

ТЕХНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРЕЗІВ ВЛР-200

Найбільша границя зважування –	200 г
Ціна поділок шкали -	1 мг
Дискретність відліку –	0,05 мг
Границі похибок зважування по шкалі -	± 0,15 мг
Розмах і непостійність показань ненавантажених терзів	<0.15 мг
Похибка, зумовлена нерівноплечістю	<1 мг
Гранична похибка при наважці: до 25 г	± 0,25 мг
від 25 до 100 г	± 0,5 мг
від 100 до 200 г	± 0,75 мг
Час заспокоєння коливань	< 25 с

Порядок зважування на терезах типу ВЛР-200.

Увага! Вмикати терези слід при закритих бокових шторках. Ставити об'єкт зважування на ліву шальку, а гирі – на праву. Змінювати навантаження можна тільки при вимкнених терезах. Гирі слід брати тільки пінцетом.

1. Вмикають терези. Через 20-25 с перевіряють положення нульової позначки. Якщо позначка "0" не співпадає з відліковою позицією, то її коректують ручкою встановлення нуля. Вимикають терези, повертаючи ручку вгору.

2. Встановлюють об'єкт, що зважують, на ліву шальку терезів. Пінцетом на праву шальку встановлюють гирю з набору, маса якої орієнтовно близька до маси об'єкту.

3. Терези вмикають, поступово повертаючи ручку так, щоб тільки з'ясувати, яка з шальок переважає. **Заборонено** різко опускати вниз ручку, що вмикає терези.

4. Підбирають сукупність гирь, маса яких дорівнює масі об'єкту або менша за неї на величину, що не перевищує 1 г. Для цього гирі додають (якщо переважає шалька з об'єктом) або знімають (якщо переважає шалька з гирями). Примітка: у комплекті гирь наявні гирі з однаковою (номінальною) масою, наприклад, 2 г (їх фактичні маси дещо відрізняються від номіналу і одна від одної); щоб розрізнити такі гирі, над числом – масою другого зразка гирі ставлять крапку; щоб при повторному зважуванні відтворити попередній набір гирь, умовляємось не ставити на шальку гирю “з крапкою”, якщо не шальці ще не стоїть відповідна гиря “без крапки”.

5. Коли маса об'єкту не перевищує масу гирь на 1 г, підбирають гирі з вмонтованого гирьового механізму.

6. Якщо при повному оберті ручки вниз відлікова позначка є в межах оцифрованої шкали, то за допомогою диску діляльного устрою доводять найближчу верхню риску шкали до відлікової позиції.

7. Реєструють результат зважування і вимикають терези.

Лабораторна робота №1.1

Методика перевірки лабораторних терезів

1. Загальні відомості.

Мета лабораторної роботи: знайомство зі загальними правилами перевірки лабораторних терезів, а також з основними вимогами, що

9

забезпечують правильні результати зважування.

Методику перевірки терезів регламентують нормативні документи (наприклад, ГОСТ 8.520-84, ГОСТ 24104-88). Перевірка включає:

- зовнішній огляд;
- випробування;
- визначення, наскільки рівномірно заспокоюються коливання коромисла;
- визначення метрологічних характеристик терезів.

Для якісної перевірки лабораторних терезів необхідні такі умови:

-температура в приміщенні: (293 ± 2) К; $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$ при перевірці терезів 1-2 розрядів, 1-2 класів; (293 ± 5) К; $(20\pm 5)^{\circ}\text{C}$ при перевірці терезів 3-4 розрядів, 3-4 класів.

- ця температура протягом 1 год може змінюватись не більше, ніж: на 0,5 К при перевірці терезів 1-2 розрядів, 1-2 класів; на 2 К при перевірці терезів 1-2 розрядів, 1-2 класів.

-відносна вологість повітря – 30-80%

-не має бути повітряних і теплових потоків, вібрацій.

2. Зовнішній огляд

Звертають увагу на маркування, комплектність, *положення покажчика рівня відносно площини*. На робочих поверхнях не має бути слідів корозії.

3. Випробування

Терези переводять у робочий стан. Позначки шкали мають бути паралельними позначкам відліку, а на екрані - не менше двох позначок. Зображення шкали має бути чітким у всьому діапазоні. Перевіряють: роботу механізму корегування нуля (він має зміщувати відрхункові штрихи в обидва боки від нуля); регулювання ділильного устрою і відповідність позначок оптичної шкали.

Повний оберт диску ділильного устрою має відповідати зміні відліку за оптичною шкалою на одну поділку. На ліву шальку терезів кладуть гирьку масою 100 мг або 200 мг. Вагу компенсують вмонтованим гирьовим механізмом у двох положеннях: поблизу позначки

“0” та поблизу позначки “100” (а також “-100”, якщо шкалу оцифровано в діапазоні “- 100 - 100”. Різниця значень для двох відліків не має перевищувати границю похибок зважування за шкалою (для

10

ВЛР-200 — $100,00 \pm 0,15$). Ця різниця може змінюватися, якщо змінюється центр ваги коромисла. Чим він вище, тим вища чутливість терезів і більший розмах відліку за шкалою. (Студентам заборонено регулювати відповідність оптичної шкали вмонтованим гирькам.)

4. Визначення рівномірності заспокоєння коливань коромисла

У ввімкнутих терезах з заспокоювачами коливання мають припинитись після 3 - 4 разів. Для терезів без заспокоювачів різниця для чотирьох відліків у граничних положеннях покажчика не має перевищувати 0,5 поділки.

5. Визначення метрологічних характеристик терезів

Терези перевіряють, застосовуючи зразкові гирі відповідного або більш високого розряду. Перевіряючи терези, визначають похибки: зважування для ненавантажених терезів і при найбільшій границі зважування (на більшості терезів, що вживаються у нашому практикумі, це 200 г); похибки

через нерівноплечість коромисла; непостійність показань ненавантажених терезів і розмах показань при найбільшій границі зважування. Для цього:

1. Визначають положення рівноваги ненавантажених терезів L_1 . (Значення L_1 повинно бути рівним нулю; /див. п.1 на стор.10/
Подальшу роботу виконують при незмінному положенні відлікової позиції.
2. На лівій шальці послідовно розташовують зразкові гирі $r_1=50$ мг і $r_2=100$ мг, маса яких відповідає половині і повній границі зважування за шкалою, і визначають положення рівноваги L_2 та L_3 .
3. Гирі r_1 і r_2 знімають і визначають положення рівноваги ненавантажених терезів L_4 (Повторне вимірювання може не співпадати з нульовою відміткою оптичної шкали)
4. На кожній шальці розташовують гирі, маса яких дорівнює найбільшій границі зважування (для ВЛР-200 — по 200 з).
5. Визначають положення рівноваги навантажених терезів (L_5). Значення L_5 повинно бути близьким до “0”. Якщо необхідно, на одну з шальок додають тарувальний вантаж, щоб положення рівноваги було близьким до відмітки “0”, а після цього визначають положення рівноваги L .

11

(Виконуючи процедури за п.п.4, 5, можна використовувати одну гирю масою 200г, а на іншій шальці встановлювати тарувальний вантаж / наприклад, бите скло в стакані/)

5. На лівій шальці послідовно розташовують зразкові гирі r_1 і r_2 , і визначають положення рівноваги L_6 та L_7 . Оскільки при навантаженні терезів центр ваги змінюється, положення рівноваги L_6 та L_7 можуть не відповідати значенням 50 та 100 мг.
6. Гирі r_1 і r_2 знімають і визначають положення рівноваги навантажених терезів L_8 , $L_8 \approx L_5$.
7. Гирі, маса яких дорівнює найбільшій границі зважування (разом з тарувальним вантажем, якщо він є), міняють місцями і визначають положення рівноваги (L_9). Якщо для переставлених гирь положення рівноваги змінилось, то, щоб його відновити, на відповідну (відзначити, яку) шальку терезів додають зразкову гирю a (можна використати при цьому гирі r_1 або r_2) і визначають положення рівноваги L_9 .
8. Гирі з шальок знімають і визначають положення рівноваги ненавантажених терезів L_{10} ($L_{10} \approx 0$).

Результати вимірювань записують у протокол перевірки терезів: $L_1, L_2 \dots$

L_{10}, a . З них розраховують:

А) похибку зважування за шкалою для ненавантажених терезів:

$$\Delta_1 = L_2 - (L_1 + L_4) / 2 - r_1, \quad \Delta_2 = L_3 - (L_1 + L_4) / 2 - r_2.$$

Б) похибку зважування за шкалою для найбільшої границі зважування:

$$\Delta_3 = L_6 - (L_5 + L_8) / 2 - r_1, \quad \Delta_4 = L_7 - (L_5 + L_8) / 2 - r_2.$$

В) похибку, що зумовлена нерівноплечістю коромисла для найбільшої границі зважування:

$$\Delta_l = \pm (a / 2) - [(L_8 + L_9) - (L_4 + L_{10})] / 2.$$

Перед членом $(a / 2)$ ставлять знак плюс, якщо зразкову гирю a додано на ліву шальку, і знак мінус, якщо гирю a додано на праву.

Якщо $\Delta_l > 0$, то у терезів довше праве плече, а якщо, $\Delta_l < 0$, то додатня різниця в дужках значить, що є довшим праве плече коромисла, а якщо від'ємна, то ліве.

Непостійність показань ненавантажених терезів і при найбільшій границі зважування визначають у такій послідовності:

12

1. Визначають положення рівноваги ненавантажених терезів L_{10}
2. На кожній шальці розміщують гирі (з комплекту до терезів), маса яких дорівнює найбільшій границі зважування, і визначають положення рівноваги — L_{11} .

Процедуру повторюють 5 разів (для терезів 1-2 класу), або тричі (для терезів 3-5 класів). Записують два ряди значень

$$L_{10,i} = L_{10,1} L_{10,2} L_{10,3} L_{10,4} L_{10,5}. \quad L_{11,i} = L_{11,1} L_{11,2} L_{11,3} L_{11,4} L_{11,5}.$$

Розраховують різниці положень рівноваг $\Delta L_i = L_{11,i} - L_{10,i}$

Виділяють екстремальні значення: $\Delta L_{\max}, \Delta L_{\min} L_{10,\max} L_{10,\min}$

З одержаних результатів розраховують:

А) непостійність показань ненавантажених терезів

$$\Delta_{p,0} = L_{10,\max} - L_{10,\min},$$

Б) розмах показань при найбільшій границі зважування

$$\Delta_p = \Delta L_{\max} - \Delta L_{\min}.$$

Результати лабораторної роботи рекомендується оформити у вигляді протоколу, приклад якого наведено нижче .

ПРОТОКОЛ

перевірки терезів, 2 класу, рівноплечих з іменованою шкалою, типу ВЛР-200, найбільше навантаження 200г., інв.№ _____.

№ п/п	Навантаження на шальку		Відлік за шкалою L_1	Примітки
	ліву	Праву		
1	0	0	$L_1 = 0,00$	
2	r_1	0	$L_2 = 49,95$	$r_1 = 50,00$
3	r_2	0	$L_3 = 99,85$	$r_1 = 100,00$

4	0	0	$L_4 = 0,05$	
5	P	P_1	$L_5 = 0,25$	$P=200\text{г}$
6	$P+r_1$	P_1	$L_6 = 49,65$	$P_1=P$
7	$P+r_2$	P_1	$L_7 = 99,55$	
8	P	P_1	$L_8 = 0,15$	
9	P_1	P	$L_9 = -0,30$	
10	0	0	$L_{10} = 0,10$	
11	0	0	$L_{10,1} = 0,00$	
12	P	P_1	$L_{11,1} = 0,85$	$\Delta L_1 = 0,85$
13	0	0	$L_{10,2} = 0,05$	
14	P	P_1	$L_{11,2} = 0,95$	$\Delta L_2 = 0,90$
15	0	0	$L_{10,3} = 0,00$	
16	P	P_1	$L_{11,3} = 0,80$	$\Delta L_3 = 0,80$
17	0	0	$L_{10,4} = 0,05$	
18	P	P_1	$L_{11,4} = 0,95$	$\Delta L_4 = 0,90$
19	0	0	$L_{10,5} = 0,00$	
20	P	P_1	$L_{11,5} = 0,95$	$\Delta L_5 = 0,95$

13

Похибки зважування за шкалою:

без навантаження -

$$\Delta_1 = 49,95 - \frac{1}{2} (0,00 + 0,05) - 50,00 = -0,08 \text{ мг,}$$

$$\Delta_2 = 99,90 - \frac{1}{2} (0,00 + 0,05) - 100,00 = -0,13 \text{ мг,}$$

при найбільшій границі зважування -

$$\Delta_3 = 49,65 - \frac{1}{2} (0,25 + 0,15) - 50,00 = -0,55 \text{ мг,}$$

$$\Delta_4 = 99,55 - \frac{1}{2} (0,25 + 0,15) - 100,00 = -0,65 \text{ мг.}$$

Похибка, що зумовлена нерівноплечістю

$$\Delta_l = 0 - \frac{1}{2} [(0,15 + (-0,30)) - (0,05 + 0,10)] = +0,15 \text{ мг.}$$

Довшим є праве плече.

Розмах показань терезів $\Delta_p = 0,95 - 0,80 = 0,15 \text{ мг.}$

Непостійність показань ненавантажених терезів $\Delta_{p,0} = 0,05 \text{ мг.}$

Висновок за результатами перевірки: *Терези відповідають технічним характеристикам і придатні для роботи.*

Лабораторна робота № 1.2
ГРАВІМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ SO_4^{2-}

Мета роботи: 1. Визначити масову частку сульфату у кристалогідраті сульфату нікелю.

2. Здобути практичні навички з осаджування, фільтрування, озолування осаду на фільтрі.

3. Освоїти методи, за якими отримують чисті осади та борються із забрудненнями, що зумовлені адсорбцією, утворенням гомогенних і гетерогенних твердих розчинів.

14

1. Загальні відомості

Методів визначення сульфату досить багато [1], серед них титриметричні, фотометричні, електрохімічні, кінетичні, радіохімічні і, звичайно, гравіметричний метод. У більшості методів використовують малу розчинність BaSO_4 . Гравіметричне визначення застосовують, аналізуючи об'єкти, де іон сульфату є основним компонентом.

Визначаючи масову частку сульфату в кристалогідраті $\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, намагаються врахувати, що:

- забруднення осаду сторонніми домішками зростає: (а) зі зростом концентрацій як іонів, що утворюють форму осадження, так і домішок; (б) зі зростом поверхні осаду;
- оптимальна концентрація іону сульфату перед осадженням $\sim 0,01$ моль/л;
- старіння та дозрівання осаду BaSO_4 очищують осад;
- осадження у середовищі HCl (кислому) запобігає співосадженню інших солей барію і утворенню деяких твердих розчинів;
- нагрівання при осадженні сприяє зменшенню тих похибок, що зумовлені утворенням колоїдних частинок, адсорбцією іонів на поверхні осаду, утворенням твердих розчинів.

2. Реактиви та обладнання

Хлорид барію, розчин $c(\text{BaCl}_2) = 0,02$ моль/л;

Хлороводнева кислота $c(\text{HCl}) = 1$ моль/л;

Нітрат срібла $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 - 0,01$ моль/л;

Стакани місткістю 400-600 мл, 100-150 мл;

Циліндри місткістю 10 і 100 мл;

Тиглі фарфорові;

Лійки (воронки) скляні;

Штатив із кільцем, діаметр якого менший за діаметр лійки;

Фільтри паперові “синя стрічка”;

Промивалки з дистильованою водою;
Пальники газові;
Ексикатори з прожареним CaCl_2 ;
Піч муфельна;
Щипці муфельні;
Терези аналітичні (типу ВЛР-200);
Шпателі, скляні палички.

15

3. Алгоритм аналізу

3.1. Осадження сульфату барію

Виходячи зі стехіометрії кристалогідрату $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, обчислити масу наважки, що, розчиняючись у 100 мл води, створить концентрацію сульфат-іону, близьку до 0,01 моль/л.

У вимитий стакан місткістю 400 мл методом відсипань взяти (з похибкою $\sim(2 - 3) \cdot 10^{-4}$ г) наважку, що відрізняється від розрахованої не більше ніж на 10%.

У стакан додають 100 мл дистильованої води (що відміряна циліндром), розчиняють, перемішуючи скляною палочкою (паличку залишають у стакані), додають 10 мл хлороводневої кислоти і нагрівають майже до кипіння (уникати закипання розчину!). В іншому стакані, нагрівають 50 мл розчину хлориду барію, що відмірений іншим циліндром. Цей розчин додають при перемішуванні невеликими порціями у стакан з розчином об'єкту аналізу. Чекають, поки BaSO_4 осяде, і додають ще кілька капель BaCl_2 , перевіряючи “повноту осадження”. Якщо повноти не досягнуто, то порціями по 2—3 мл додають розчин осаджувача, після кожної з них перевіряючи повноту осадження. Якщо повноту досягнуто, додають ще 10 мл (надлишок) розчину BaCl_2 . Кількість речовини осаджувача має бути у надлишку від стехіометричної приблизно на 20%.

Не виймаючи палички зі стакану, розчин накривають і залишають до наступного заняття.

3.2. Фільтрування і промивання осаду

У скляну лійку вкладають паперовий фільтр (синя стрічка) так, щоб він щільно прилягав до стінок. Розміри фільтру і лійки узгоджують так, щоб відстань від верхнього краю фільтру до краю лійки була не менше за 1 см (щоб прискорити фільтрування, можна приготувати “вісячий фільтр”). Лійку з фільтром встановлюють у кільце штативу,

щоб кінці спускних трубок торкались внутрішніх стінок підставлених під них стаканів, і рідина з них текла по стінках.

Обережно по скляній паличці зливають прозору рідину над осадом на фільтр. Перевішивши половину рідини на фільтр, розчин з осадом перемішують, і суспензію переносять на фільтр. Стакан споліскують підігрітою водою, виливаючи її по тій самій скляній паличці через фільтр. (Увага! Скляну паличку не можна класти на стіл.

16

тощо! Її місце – або в стакані, де осаджено BaSO_4 , або над лійкою.

Переносити скляну паличку слід так, щоб не втратити жодної краплі рідини!). Промивають осад на фільтрі гарячою водою, витрачаючи не більше ніж 200 мл води на осад. Щоб перевірити повноту промивання, відбирають у пробірку кілька мілілітрів фільтрату, підкислюють азотною кислотою і додають кілька крапель нітрату срібла. Промивання вважати закінченим, якщо у пробірці відсутня опалесценція осаду.

3.3. Озолювання фільтру і промивання осаду

Попередньо доводять до постійної маси фарфорові тиглі. Їх нагрівають в муфельній печі протягом 15—20 хв, охолоджують у ексікаторі 30 хв, зважують. Цю процедуру повторюють, доки результати послідовних зважувань відрізнятимуться не більше ніж на 0,001 г.

Фільтр з осадом вміщують у доведений до постійної маси фарфоровий тигель, вставляють у фарфоровий трикутник, закріплений на штативі, підсушують на невеликому вогні газового пальника, а потім обережно (щоб не зайнявся папір фільтру!) озолують, переносять до муфельної печі і прожарюють до постійної маси.

3.4. Обробка результатів

Результати зважувань заносять до таблиці:

Наважка, m_0 , г	№ тигля	Маса тигля, m_{1i} , г	Маса тигля з осадом, m_{2i} , г	Маса осаду, m_{3i} , г	ω , %
	1	1) 2) ...	1) 2) ...		
	2	1) 2)	1) 2)		

Масову частку розраховують за формулою:

$$\omega(\text{SO}_4^{2-}) \{M(\text{SO}_4^{2-}) / M(\text{BaSO}_4)\} \cdot (m_3 / m_0) \cdot 100 \%$$

Результати, одержані кількома виконавцями в однакових умовах, обробляють статистично.

17

План виконання роботи

I заняття:

1. Підготовка тиглів: миття, сушка;
2. Прожарювання тиглів у муфельній печі;
3. Взяття наважок $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
4. Підготовка розчинів для осаджування;
5. Осадження сульфату барію;
6. Охолодження тиглів у ексикаторі;
7. Зважування охолоджених тиглів на аналітичних терезах;

II заняття:

1. Повторне прожарювання тиглів у муфельній печі;
2. Підготовка до фільтрування;
3. Фільтрування та промивання осаду;
4. Охолодження тиглів у ексикаторі;
5. Повторне зважування охолоджених тиглів;
6. Озолювання фільтрів з осадами;
7. Прожарювання тиглів з осадами у муфельній печі;
8. Охолодження і зберігання тиглів з осадами до наступного заняття в ексикаторі.

III заняття

1. Зважування охолоджених тиглів з осадами;
2. Повторне прожарювання тиглів з осадами у муфельній печі;
3. Охолодження і повторне зважування;
4. Охолодження і повторне зважування;
5. Обробка результатів аналізу;
6. Оформлення роботи в лабораторному журналі.

Лабораторна робота № 1.3 **ГРАВІМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ НІКЕЛЮ З ДИМЕТИЛГЛЮКСИМОМ**

Мета: 1. Визначити масову частку Ni у кристалогідраті сульфату нікелю.

Ознайомитись з методом повільної генерації іонів осаджувача. Здобути практичні навички роботи з осадами.

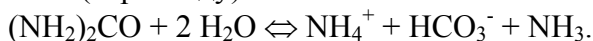
18

1. Загальні відомості

В практиці хімічного аналізу диметилглюксим (HDm) широко застосовується, визначаючи нікель гравіметричним і фотометричним методами. Наведена нижче методика, відповідно з метою і об'єктом аналізу, спрощена. Визначаючи нікель в складніших об'єктах, слід орієнтовно знати якісний склад, бо присутність паладію, золота, кобальту, міді, заліза, марганцю, молібдену, алюмінію і деяких інших компонентів може спричинити систематичні похибки у результатах аналізу.

Суміш розчинів диметилглюксиму і солей нікелю в аміачному середовищі, утворює високодисперсний великий осад, працювати з яким важко і незручно. Запобігаючи цьому, користуються повільною генерацією іонів осаджувача безпосередньо у розчині. Генерація ґрунтується на хімічних реакціях (синтезу, гідролізу і т.п.), в яких утворюється іон осаджувача або повільно змінюються умови середовища, що зміщують рівновагу в бік утворення форми осадження.

Нижче наведено методику, в якій використовується реакція гідролізу сечовини (карбоміду)



При нагріванні швидкість реакції зростає, продукти накопичуються у розчині і повільно змінюють середовище від кислого до слабколужного.

2. Реактиви та обладнання

Хлороводнева кислота, $c(\text{HCl}) = 1$ моль/л.

Диметилглюксим, розчин в ізопропанолі з масовою часткою $w = 1\%$.

Карбамід.

Аміак, розчин з масовою часткою $w = 10\%$.

Нітрат срібла, $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 - 0,01$ моль/л.

Стакани місткістю 600 мл.

Пробірки для взяття наважок.

Циліндри місткістю 10, 50 і 200 мл.

Тиглі скляні з фільтруючим дном.

Ексикатори з прожареним CaCl_2

Баня водяна.

Колби Бунзена для фільтрування.

Промивалки з дистильованою водою. Шафа сушильна.

Насос вакуумний.

Шпателі, скляні палички.

Терези аналітичні (типу ВЛР-200).

3. Хід роботи

Виходячи зі стехіометрії кристалогідрату $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, розраховують масу наважки, що містить 0,05 г нікелю. В чистий стакан беруть наважку на аналітичних терезах методом відсіпання, з похибкою $\approx (2 - 3) \cdot 10^{-4}$ г, що відхиляється від розрахованої не більше ніж на 5 - 10%. Наважку розчиняють у 200 мл дистильованої води, додають 10 мл HCl , $c = 1$ моль/л, 20 г карбаміду, 50 мл розчину диметилгліоксиму. Загальний об'єм розчину доводять дистильованою водою приблизно до 300 мл (за позначкою на стакані).

Стакан з розчином нагрівають на водяній бані при температурі 85 - 95°C протягом 1 - 1,5 год. До розчину, що випаровується, додають дистильовану воду, зберігаючи початковий об'єм.

Через 10 хв після появи у розчині голчатих кристалів осаду перевіряють повноту осадження, додаючи в стакан 2-3 краплі диметилгліоксиму та 2-3 краплі аміаку. Якщо це не спричиняє додаткового осадження, то стакан охолоджують до кімнатної температури.

Скляний тигель з фільтруючим дном доводять до постійної маси і нагрівають у сушильній шафі при $t = 115^\circ\text{C}$ протягом 25 - 30 хв, охолоджують в ексикаторі протягом 30 хв і зважують. Якщо результати послідовних зважувань відрізняються більше, ніж на 0,5 мг, процедуру повторюють.

Встановлюють скляний тигель у колбу Бунзена і кількісно відфільтровують осад, перемішуючи розчин і зливаючи його по паличці. Осад промивають холодною дистильованою водою до негативної якісної реакції на іон Cl^- (для цієї реакції до останніх 1 - 2 мл промивного фільтрату додають 2-3 краплі розчину AgNO_3). (Увага! Як і в попередній роботі, скляну паличку не можна класти на стіл, тощо!

Ї місце – або в стакані, де осаджено NiDM₂, або над лійкою! Переносити скляну паличку слід так, щоб не втратити жодну краплю рідини!).

Тигель з осадом сушать при температурі 110 - 120°C до постійної маси в сушильній шафі. (Перше висушування – щонайменше після 1 год, наступні - після 30 хв). Охолодивши в ексикаторі (щонайменше 30 хв) тигель з осадом зважують.

4. Обробка результатів

Результати зважування заносять до таблиці (дивись таблицю до роботи № 2). Кінцевий результат розраховують за формулою:

$$\omega(\text{Ni}) \{M(\text{Ni}) / M(\text{NiDM}_2)\} \cdot (m_3 / m_0) \cdot 100 \%$$

Результати, одержані кількома виконавцями в однакових умовах, обробляють статистично.

План лабораьорної роботи

1 заняття

1. Підготовка тиглів, їх миття та висушування;
2. Просушування тиглів у сушильній шафі;
3. Взяття наважок NiSO₄·x H₂O на аналітичних терезах;
4. Охолодження тиглів у ексикаторі;
5. Зважування охолоджених тиглів на аналітичних терезах.

2 заняття

1. Повторне просушування тиглів у сушильній шафі;
2. Підготовка розчинів до осаджування;
3. Осаджування диметилгліоксимату нікелю;
4. Охолодження тиглів у ексикаторі;
5. Зважування охолоджених тиглів на аналітичних терезах;
6. Фільтрування осаду під вакуумом, промивка осаду;
7. Висушування тиглів з осадом у сушильній шафі;

3 заняття

1. Повторне просушування тиглів з осадом;
2. Охолодження тиглів з осадом у ексикаторі;
3. Повторне зважування тиглів з осадом;
4. Обробка результатів аналізу;
5. Оформлення роботи в лабораторному журналі.

Лабораторна робота № 1.4.

ГРАВИМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ВОДИ В ТВЕРДИХ ТІЛАХ

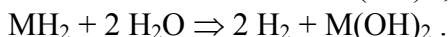
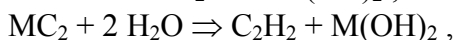
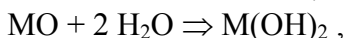
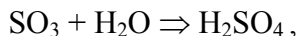
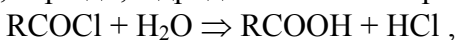
Мета: 1. Визначити масову частку води в кристалогідраті непрямим методом..

2. Здобути навички обґрунтування умов обезводнення кристалогідратів та практичні навички гравіметричних вимірювань.

1. Загальні відомості

Методи визначення води поділяють на прямі та непрямі. Прямі методи ґрунтуються на відповідних стехіометричних реакціях, з високою відтворюваністю, і титруванні продуктів або надлишку реагенту, або на вимірюванні маси води, що виділилась при нагріванні і конденсована або абсорбована.

Більшість реакцій, що придатні для визначення води, - це гідроліз реагенту з утворенням зручного для титрування продукту. Як реагенти придатні хлорангідриди і ангідриди кислот, альдегіди, кетони, ефіри, нітрили, оксиди, карбіди, гідриди металів. Наприклад:



Непрямі методи ґрунтуються на втраті маси зразка при висушуванні. Правильність методів залежить від таких умов:

- втрату маси зумовлено тільки втратою води;
- за певних умов виділяється практично уся вода, і маса зразка стає постійною.

Вибираючи умови дегідратації, використовують термограми – залежності втрати маси зразка від температури і часу. Як приклади, на рис. 4 наведено термограми кристалогідратів. Крім температури, беруть до уваги можливість хімічних реакцій при нагріванні між компонентами матеріалу, що аналізують, матеріалом фільтру і компонентами повітря (дивись рис. 5, приклади термограм; зріст маси солі при нагріванні зумовлено такими реакціями).

Об'єктом, в якому визначають кристалізаційну воду, може бути сіль неорганічних та органічних кислот. Виконавець має обґрунтувати умови обезводнення кристалогідрату, що вказаний викладачем, та вибрати осушувач для ексікатору, використовуючи таблицю.

3. Обладнання

Бюкси;
Ексікатор з осушувачем;
Шафа сушильна;
Піч муфельна;
Щипці муфельні;
Шпателі
Терези аналітичні (типу ВЛР-200)

4. Хід роботи

Регулюють температуру сушильної шафи (або муфельної печі). Якщо кристалогідрат втрачає воду при $t > 250^\circ\text{C}$, то використовують фарфорові тиглі

У чисті, доведені до постійної маси (m_0), пронумеровані бюкси беруть наважки кристалогідрату масою $\sim 0,4 - 0,6$ г на аналітичних терезах. Записують масу бюксу з наважкою кристалогідрату, m_1 .

Відкритий бюкс з наважкою кристалогідрату висушують у шафі. Через 1 год закритий бюкс (або тигель) охолоджують в ексікаторі протягом 30 хв у ваговій кімнаті. Зважують бюкс з висушеною наважкою, маса m_2 .

Повторюють нагрівання, охолодження і зважування, досягаючи того, щоб два послідовних зважування співпадуть в межах 0,5 мг.

5. Обробка результатів

Результати зважування заносять до таблиці:

23

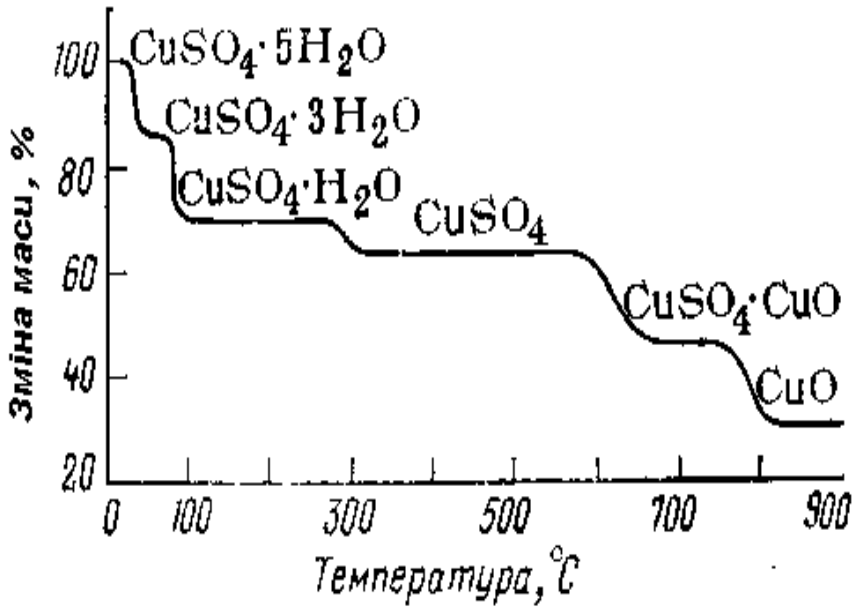
№ бюкса (тигля)	Маса бюкса (тигля), m_0 , г	Маса бюкса (тигля), з наважкою кристалогідрату, m_1 , г	Маса бюкса (тигля), з висушеною наважкою	Маса води в наважці кристалогідрату, $m_2 - m_1$, г	ω , %
-----------------	-------------------------------	---	--	--	--------------

			$m_{2i}, \text{Г}$		
1	1) 2)	1)	1) 2) ...	1)	
2	1) 2)	2)	1) 2)	1)	

Масову частку розраховують за формулою

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = 100 \% \cdot (m_2 - m_1) / (m_1 - m_0).$$

Результати, що одержано кількома виконавцями в однакових умовах, обробляють статистично.



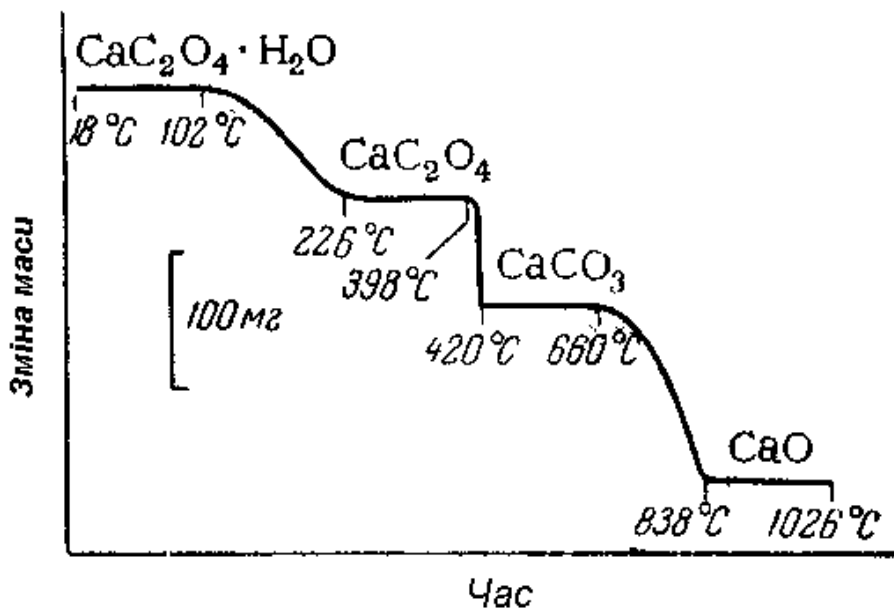
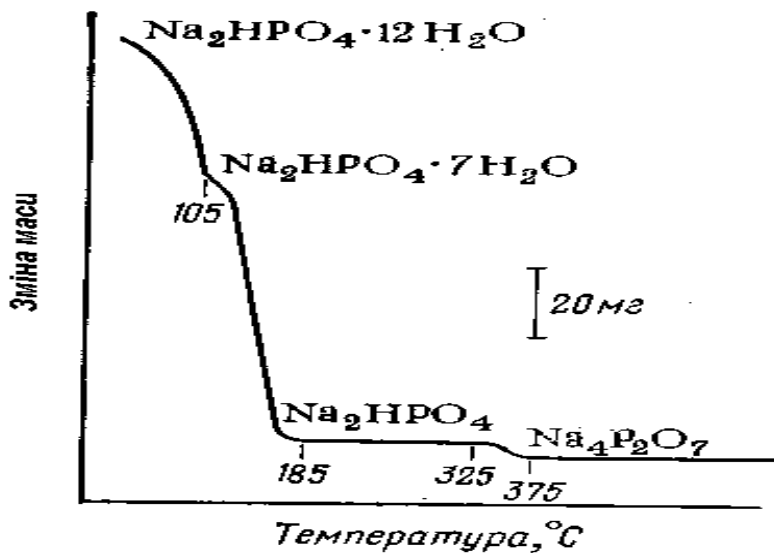


Рис.1.4.
 Термограми кристалогідратів $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [2]
 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [3], $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [2]

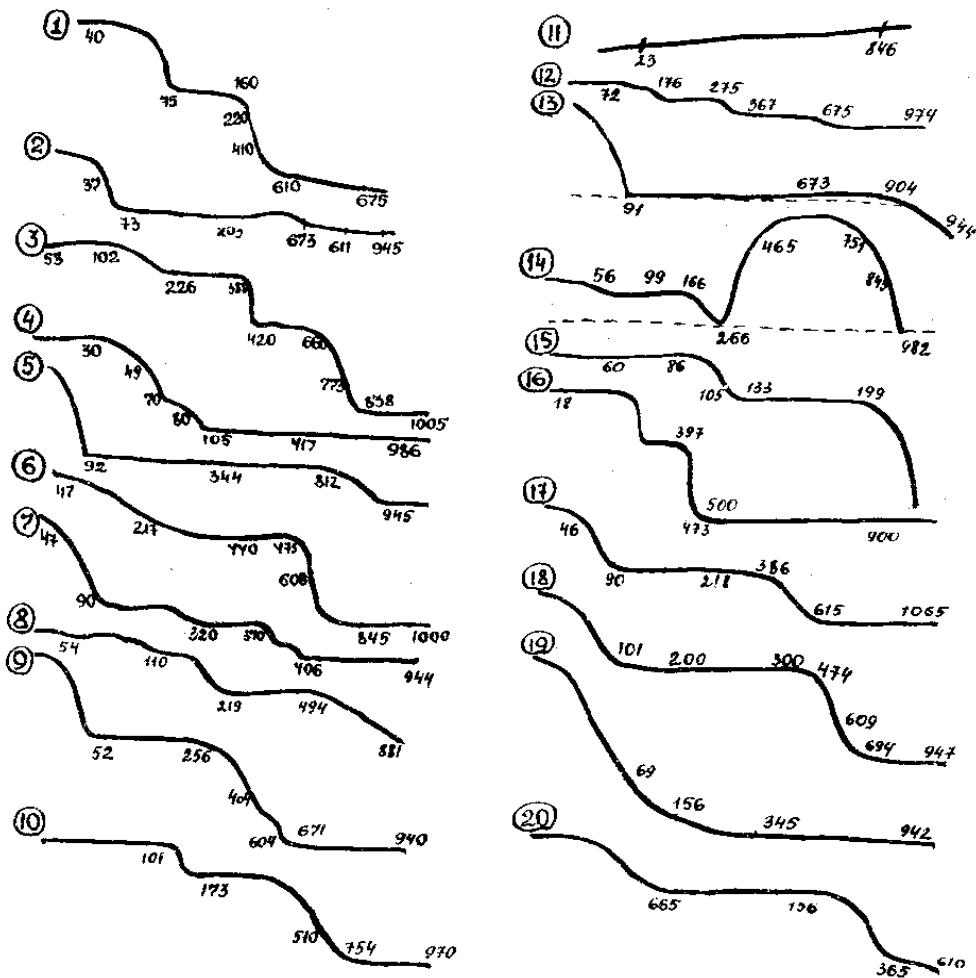


Рис.1.5. Криві термолізу [4].

1-Фільтрувальний папір, 2-асбест, 3-оксалат кальцію, 4-сульфат кальцію, 5-хромат срібла, 6-гідроксид хрому, осаджений аміаком 7-гідроксид хрому, осаджений тіосемікарбазидом, 8-кобальтинітрид цезію, 9-хромат ртуті, 10-неокупферонат заліза, 11-арсенат срібла, 12-сульфід сурми, 13-хромат свинцю, 14-сульфід міді, 15-оксинат магнію, 16-оксалат магнію, 17-вольфрамат оксину, 18-іодат торію, 19-фосфат титану, 20-сульфат бензидину.

Умови висушування деяких кристалогідратів

Кристалогідрат	Умови висушування	Над безводною сіллю Маса водяної пари (мг / л)
BaCl ₂ ·2H ₂ O	120 °C	
CaCl ₂ ·6H ₂ O	250 °C	0,36
CaSO ₄ ·2H ₂ O	170-200 °C	0,003
CaC ₂ O ₄ ·2H ₂ O		
CuSO ₄ ·5H ₂ O	350 °C	2,8
FeSO ₄ ·7H ₂ O	300 °C	
MgCl ₂ ·6H ₂ O	>285 °C у потіці HCl	
MgSO ₄ ·7H ₂ O	>320 °C	
Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	>380 °C	
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	105 °C	
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	>112,5 °C	
NiSO ₄ ·7H ₂ O	280-700 °C	
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	100 °C	
Осушувач		
CaO		0,003
H ₂ SO ₄		0,003
Al ₂ O ₃		0,001
BaO		0,0007
P ₂ O ₅		0,00003

Цитована література

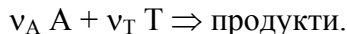
1. Уильямс У.Дж. Определение анионов: Справочник. Пер. с англ. – М.: Химия, 1982-624с.
2. Дж. Митчел, Д. Смит Акватметрия. Пер. с англ. – М.: Химия, 1980-600с.
3. Г.А. Лайтинен Химический анализ. Пер. с англ. – М.: Химия, 1966-656с.
4. Методические указания по количественному анализу. ОБРАБОТКА ОСАДКОВ./Сост. проф. Н.П. Комарь.- Харьков, 1976 43с.

2. Титриметрія

2.1 Загальні відомості

У таких методах хімічного аналізу, як гравіметрія та так звані фізико-хімічні методи, використовують градуївовану залежність між складом об'єкту та фізичною властивістю (масою або об'ємом виділеної фази, оптичними властивостями - випромінюванням, поглинанням, заломленням або обертанням площини поляризації світла, електричними властивостями - електропровідністю, е.р.с. гальванічних ланцюгів, граничним током на поляризованому електроді, і т. ін.). В термінах метрології - науки про вимірювання - це методи відхилення.

Титриметрія - метод, в якому в систему вводять змінну міру - реагент Т (його називаємо титрантом). Він реагує з аналітом - компонентом А, що його визначають (титрують), за реакцією

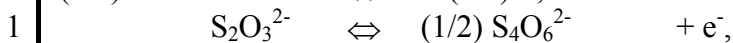
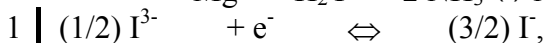
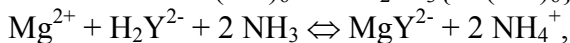
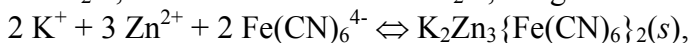
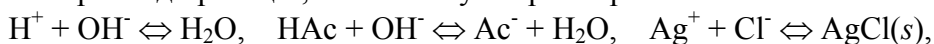


Титруючи, вимірюють кількість речовини Т, що відповідає А за стехіометрією реакції. Кількості речовини $n(A)$ відповідає число перебігів реакції

$$\xi = n(A)/v_A = n^{st}(T)/v_T,$$

тут і далі верхній індекс "st" вказує на стехіометричний доданок титранту.

Приклади реакцій, вживаних у титриметрії:



де аналіти в послідовності запису реакцій - це H^+ (або OH^-), HAc , Cl^- , Zn^{2+} , Mg^{2+} , I^{3-} , а титранти - OH^- (або H^+), OH^- , Ag^+ , $Fe(CN)_6^{4-}$, $H_2Y_2^-$ (Y^{4-} - аніон етилендіамінтетраоцтової кислоти), $S_2O_3^{2-}$. Допоміжні реагенти, такі як K^+ і компоненти рН-буферного середовища, NH_3 та NH_4^+ , вводять у надлишку, їх кількість речовини задають приблизно.

Титрант вводять у систему поступово, намагаючись досягнути $n^{\text{st}}(T)$, "точки стехіометрії" (її часто називають "точкою еквівалентності"). Насправді реєструють близьку до неї "кінцеву точку", і розбіжність між цими точками спричиняє похибку титрування. В термінах метрології титриметрія - компенсаційний метод, де вплив аналіту компенсують змінною мірою - доданком титранту. Наочний приклад компенсаційного методу в механічних вимірюваннях - зважування на терезах, де момент гравітаційної сили, створений невідомою масою на одному з плеч важеля, компенсують моментом від міри - комплекту гирь на іншому плечі. Повній компенсації відповідає нульова позначка стрілки терезів ("нульовий метод"), а малий її відхил - малий поправці до компенсуючої маси гирь. В електричних вимірюваннях "нульові методи" - вимірювання з різними мостами.

У околі точки стехіометрії є характерною мала буферність системи: малі відхилення у доданку титранту змінюють рівноважні концентрації реагентів на декілька порядків. Тоді легше відзначити зміну фізичних властивостей, що свідчить про близькість до точки стехіометрії, та закінчити титрування при близькій до неї кінцевій точці титрування. Її і визначають, спостерігаючи за зміною фізичних властивостей, у найпростішому випадку - забарвлення розчину, у якому створено невелику концентрацію спеціальної речовини - індикатора, що утворює продукти з різним забарвленням. Переходячи через точку стехіометрії, різко змінюємо рівноважні концентрації А та Т, а з ними - області переважання продуктів, що утворює індикатор, а отже і забарвлення розчину. Індикатори можуть не тільки утворювати продукти реакцій з контрастною зміною забарвлення, а й осадити або кольорові продукти адсорбції на осадах.

Титрування з індикатором приваблює простотою, бо не потребує складних приладів - досить візуального спостереження. Вживають і "інструментальні методи титрування", знаходячи координати кінцевої точки за функціональною залежністю між виміряною приладом властивістю і витратою титранту. Наприклад, кінцеву точку ототожнюють зі зломом залежності світлопоглинання, різкою зміною - "стрибком" - е.р.с. гальванічного елемента, і т.ін.

Відповідно до типу реакцій, на яких ґрунтується титриметричне визначення, титриметричні методики поділяються на декілька груп. Для кожної з них є характерними вибір титрантів, типові індикатори, тощо. Деякі з них ми розглянемо.

Титрант можна поступово додавати до системи у будь-якому вигляді, хоч би у пігулках твердої речовини. Найзручніше вживати розчин титранту, відмірюючи його об'єм бюреткою. Мірний посуд, зокрема бюретка, є необхідним у титриметрії, і ми маємо вивчити як методи роботи з ним, так і методи перевірки.

2.2 Мірний посуд та робота з ним

1. Який мірний посуд вживають у хімічних аналізах?

Одиниці об'єму. Одиницею об'єму в інтернаціональній системі одиниць (СІ) є кубічний метр (м^3). Вживаємо і дольні одиниці $1 \text{ дм}^3 = 10^{-3} \text{ м}^3$ та $1 \text{ см}^3 = 10^{-6} \text{ м}^3$. Позасистемною одиницею без обмеження терміну вжитку є літр (л), який тепер прирівнюють кубічному дециметрові. Термін “об'єм” рекомендують, щоб характеризувати простір, що займає тіло або речовина, а “місткість” - для об'єма внутрішнього простору. Термін “ємність” вживати не рекомендують.

Посуд, що вживають у титриметрії. Об'єми розчинів у титриметрії вимірюють, заповнюючи ними посуд відомої місткості. У титриметрії вживають колби, піпетки та бюретки. Мірними циліндрами вимірюють об'єми з меншою точністю, і ми їх тут не розглядаємо.

Посуд (звичайно – мірні колби) називають градуйованим “на наповнення”, якщо його місткість відповідає об'ємові рідини всередині посуду. Відповідно до їх вжитку, піпетки та бюретки градуують “на виливання”, їх об'єм відповідає об'ємові рідини, що виливається із заповненого за певними правилами посуду, без врахування тієї рідини, що змочує стінки посуду.

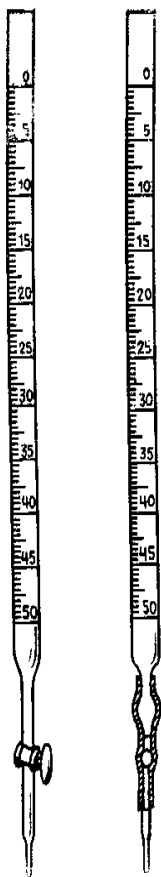


Рис.2.1

Бюретка – довга градуйована трубка однакового діаметру по всій довжині. Її закріплюють вертикально у штативі. Внизу бюретки – пристрій, через який поступово зливають розчин. Пристроєм є або скляний кран, або гумова трубка зі скляним наконечником, в середину якої вмішують скляну кульку, що перекриває виток розчину. Вихід для нього відкривають, відтягаючи гуму, що облягає кульку посередині. Натискають легко, не за діаметром кульки, а за хордою, трохи зміщуючи натиск вгору від кульки. Якщо натиснути нижче від неї, а потім відпустити, то повітря може ввійти в частину нижче кульки (як при користуванні медичинською піпеткою). Перед початком рівень розчину встановлюють проти позначки “0”.

Щоб уникнути похибки від паралаксу – такої, коли на об’єкт та позначку дивляться косо, під кутом, - слід спостерігати за шкалою так, щоб лінія від ока до позначки була під прямим кутом до бюретки.

На рисунку показано як правильний відлік (посередині), так і відліки з похибками від паралаксу. Намагайтесь закріпити бюретку на

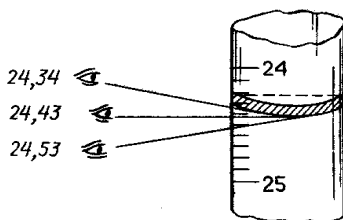


Рис. 2.2

висоті, що відповідає Вашому зросту – так, щоб можна було дивитись на будь-яку поділку під прямим кутом, може, лише трохи пригинаючись або встаючи навшпиньки.

На жаль, на вживаному нами типі бюреток поділки занадто короткі – не те що кільцеві на колбах чи піпетках! Отже, доводиться вживати спеціальних заходів, щоб зменшити похибку від паралаксу. Зауважимо, що бюретку жорстко закріплюють на робочому столі в штативі, і вільно рухати її відносно ока, як колбу, не можна.

Щоб зменшити похибку при роботі на звичайних бюретках, вміщують позаду білий екран з чорною

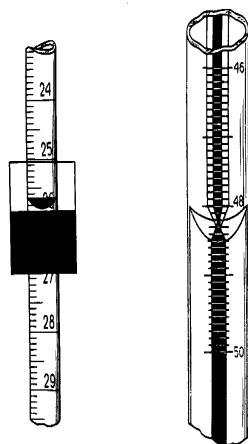


Рис. 2.3

горизонтальною смугою. Його переміщують вгору чи вниз, аж поки смуга не розміститься трохи нижче меніску, що, завдяки оптичним явищам, виглядатиме як чорний на білому фоні – тоді відлік чіткіший. Спостерігати за рівнем розчину зручніше на спеціальних бюретках (чи лишилися вони хоч у невеликій кількості для Вашої дипломної роботи?), таких, де поділки для цілих значень у формі кільця, або з вузькою кольоровою смугою на білому фоні на протилежному (від спостерігача) боці бюретки, де, завдяки зламові світла у меніску, цю смугу бачимо як розірвану на 2 загострених відтинка прямої, що сходяться у точці відліку.

Ми у практикумі використовуємо переважно бюретки місткістю 25 мл та ціною поділки 0,1 мл. З розвитком електроніки шкалами витісняють пристрої з числовим відліком, але важко уявити просту модифікацію бюретки в цьому напрямку! Прилади із шкалами створювали так, щоб відстань між поділками не була замалою, щоб не утруднювати відлік. Прагнучи точності, на око розбивають проміжок між поділками на 3 частини, і записують відлік, наприклад,

як 19,23 мл (не сперечатимемось, чи це не 19,22 мл або 19,24 мл – ці нюанси суб'єктивні). До речі, об'єм краплі як раз близький до цієї 1/3 відстані між поділками, отже, титруючи з таким обладнанням – макрометодом – ми не намагаємось зменшити об'єм краплі.

Мірна колба – плоскодонна. Рідина, що налита в колбу до позначки – тонкого кола навкруги горла – має займати об'єм, що записаний на колбі, при стандартній температурі (звичайно 20°C).

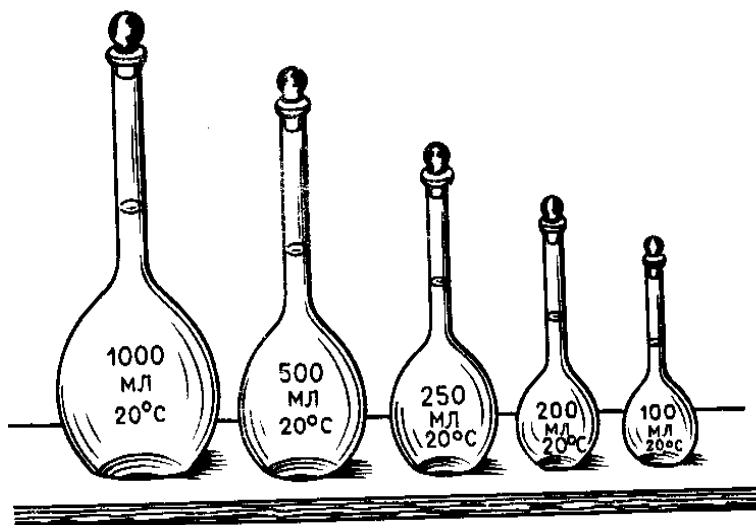


Рис.2.4.

Заповнюючи колбу, тримаємо її перед собою так, щоб передня та задня частина мітки зливалися перед очима в одну лінію, і щоб цієї лінії доторкалася нижня опукла частина меніску рідини. Так уникають похибки від паралаксу. Горло колби відносно вузьке, малі зміни об'єму помітно впливають на висоту меніску, і похибки відліку невеликі. Відстань від мітки до пробки достатня, щоб зручно перемішувати рідину.



Рис.2.5

Піпетка з однією рисою – це скляна трубка з розширенням посередені, Нижній її кінець відтягнуто у капіляр. На верхній частині витравлено кільцеву мітку. Вона вказує, до якого місця слід заповнити піпетку, щоб об’єм рідини, що її виливають з піпетки за певними правилами, відповідав номіналові.

Існують також градуйовані піпетки – вузькі трубки з багатьма поділками. Ці піпетки дозволяють вимірювати різні об’єми рідини, як і бюретки. У титриметрії їх застосовують лише на допоміжних операціях.

2. Використання мірного посуду

Перевірка чистоти і очистка посуду. Слід вживати чистий посуд, без явних забруднень, і щоб дистильована вода рівномірно стікала з її внутрішньої поверхні, не лишаючи ні крапель, ні жирних плям,

що не змочуються водою.

Проти жирних плям хромова суміш не завжди ефективна. Кращі результати дає змішування її компонентів безпосередньо на стінках посуду, які спочатку змочують розчином дихромату (краще більш розчинного у воді $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Надлишок розчину виливають назад у банку, і у посуд вводять невелику кількість концентрованої H_2SO_4 . Кислота, змішуючись з водою, розігрівається, і свіжа суміш, утворена на стінці, ще й тепла. Суміш виливають у спеціальну банку (щоб не руйнувати каналізаційні комунікації) і повторно не використовують. Звичайно, від бюретки перед миттям від’єднуємо гумовий кінчик. Хороший миючий засіб – гарячий розчин Na_2CO_3 або Na_3PO_4 , яким можна терти стінки посуду смугою чистої ганчірки. Вимиваючи бюретку, ганчір’яний тампон закріплюємо на дротяному шомполі.

Виготовлення розчинів. Готуючи розчин, у колбу вміщують наважку речовини або порцію її розчину, відміряну піпеткою (дивись нижче). Наважку зважують у бюксі (якщо це розчин чи гігроскопічна речовина), на “годинниковому склі” (скляній пластинці у формі кола,

з опуклістю, що збирає речовину в нижній частині) або у “собачці” (мікропробірка, що часто для зручності маніпулювання має напаяні розгалуження – “лапки” і “хвостик”). Наважку звичайно переносять у мірну колбу через воронку, і відповідним розчинником (дистильованою водою, розчином кислоти, тощо) ретельно змивають (через ту ж воронку) рештки речовини зі стінок “годинникового скла” або пробірки, заповнюючи колбу приблизно на $\frac{3}{4}$ її місткості.

Виготовляючи розчин, звертаємо увагу на температуру. При точних дослідженнях колби з розчинами витримують у термостатах. Для нас досить використовувати розчинник, що витриманий у робочому приміщенні та прийняв його температуру, яку вимірюють і, в разі необхідності, вводять у виміряний об’єм температурні поправки, як описано нижче. Якщо температури води і приміщення відрізняються, або речовина розчиняється зі значним тепловим ефектом (наприклад, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – з ендотермічним), то, не доводячи розчин до мітки, колбу витримуємо у примітивному термостаті – великій посудині з водопровідною водою, що має температуру приміщення.

Робота з піпеткою. Піпеткою переносять певний об’єм рідини з однієї посудини в іншу. Застосовують або чисту суху піпетку, або злегка змочену дистильованою водою, якою її вимили. В останньому випадку слідкують, щоб вода не попала і посудину з розчином: витирають піпетку зовні шматочком фільтровального паперу, зразу втягують у неї трохи розчину, сполоскують ним піпетку і виливають в окрему посудину. Сполоскування повторюють тричі.

Працюючи з піпеткою, уникають тримати рукою її середню розширену частину, де міститься більша частина розчину, бо інакше розчин нагріється, і його об’єм зміниться. Піпетку беруть за верхню частину великим і середнім пальцями правої руки і, тримаючи піпетку вертикально, зануюють її кінець у розчин. Відсосуючи повітря через верхній отвір піпетки, затягують у неї порцію розчину трохи вище мітки. Хоча досвічений хімік вміє затягнути розчин і власним ротом, все ж, особливо працюючи з їдкими та отруйними розчинами, повітря слід відсосувати невеличкою гумовою грушею.

Заповнивши піпетку, закривають верхній отвір вказівним пальцем правої руки і виймають її з посудини з розчином. Послаблюючи

обережно натиск пальця, випускають надлишок розчину до мітки – звичайно, у допоміжну посудину (якщо зовсім зняти палець, то важко

піймати ту мить, коли його слід повернути). Зовнішня поверхня піпетки, що перед тим була занурена у розчин, звичайно мокра, і цю додаткову краплю не слід приєднувати до відміряного розчину. Краплю знімають, доторкнувшись заздалегідь приготованою смужкою фільтровального паперу до бічної поверхні піпетки (до отвору не торкаємось, щоб не спричинити проскоку повітря у піпетку!). Нарешті піпетку вносять у посудину, в яку відмірюють порцію розчину, і тримаючи вертикально, відпускають палець, що розчин вільно стікав. Видувати розчин не слід. Час вільного витікання наведено у таблиці.

Таблиця

Час витікання рідини (за стандартом ГОСТ)

Місткість, см ³	Час вільного витікання, с			
	Піпетки		Бюретки	
	1 клас	2 клас	1 клас	2 клас
50	35-40	30-40	40-55	30-50
25	25-30	15-25	30-45	15-40
20	25-30	15-25		
15	25-30	15-25		
10	25-30	15-25		

Зливши розчин, чекають 15 с і торкаються кінцем нахиленої піпетки до внутрішньої стінки посудини, в яку зливали розчин. Розроблено піпетки, у які рідину набирають і виливають, натискаючи кнопку поршня.

Відбір аліквоти. Різні етапи методики вимірювання узгоджують за величиною вхідного і вихідного сигналів. На початкових етапах методики хімічного аналізу сигнал передається матеріальним носієм – порцією речовини, чи то аналіту, чи пов'язаного з ним продукту. Такий сигнал підсилюють різноманітними методами концентрування, що впливають на концентрацію, отже, на діючу порцію речовини. А якщо сигнал потрібно послабити? З фізики відомо, що у електричних вимірюваннях сигнал часто послаблюють спеціальними

схемами з прецизійних резисторів (звернули увагу на так званий “поділювач напруги”?). У хімічному аналізі сигнал послаблюють, поділюючи порцію речовини, найчастіше відбором аліквоти. Ось його суть: порцію речовини спочатку розводять у мірній колбі, а потім піпеткою відбирають точно

виміряну частину цієї порції. Якщо речовину розвели у колбі міскістю $V_k = 200,00$ мл і відібрали порцію (аліквоту) піпеткою міскістю $V_n = 20,00$ мл, то аліквота містить $(V_n / V_k) = 0,1000$ вихідної речовини. Не забувайте це “аліквотне відношення”, розраховуючи результати аналізу. Радимо його обчислити для Вашого комплекту посуду і записати на першій сторінці лабораторного журналу.

Аліквоту часто вживають, щоб з меншою трудомісткістю дослідити відтворюваність певних етапів методики аналізу. З одного розчину у колбі можна відібрати і дослідити не одну, а декілька (наприклад, 2 чи 3) “паралельних аліквот”. Відтворюваність вивчають статистичною обробкою результатів, що відповідають цим паралельним аліквотам. У деяких алгоритмах методик вказують, що за результат аналізу приймають середнє з 2 чи 3 аліквот. Проте відборів аліквоти, як і будь-якому етапові методики вимірювання, властиві свої похибки. Тому, стандартизуючи розчини титрантів у подальших роботах, намагаємось уникнути відбору аліквоти, вживаючи “зразкову речовину” з достатньо великою молярною масою. Похибки попередніх етапів аналізу (наприклад, зважування наважки) не впливають на відтворюваність аналізів аліквот, залишаючись систематичною складовою похибки для усіх цих аліквот.

Робота з бюреткою. Бюретка – основний прилад у титруванні. Чисту бюретку принаймні двічі ополоскують розчином титранту, заливаючи його зверху. Якщо економити розчин, ретельно ополоскують стінки, похитуючи лійки, і виливають порцію “промивного” розчину, що ще не заповнила всієї бюретки. Потім бюретку заповнюють розчином через невелику лійку. У нижній частині бюретки – у скляному кінчику і під гумою – не має бути бульбашок повітря. Їх видаляють, зливаючи невелику порцію розчину через відігнутий вгору нижній кінець, або наповнюючи 1-ий раз бюретку знизу – як піпетку.

37

Перед кожним титруванням бюретку заповнюють до верхньої поділки “0”. Титрують повільно, щоб титрант повністю зтікав зі стінок. Під кінець титрант додають окремими краплями, слідкуючи за індикацією. Вправляючись з бюреткою однією рукою, другою хитають колбу для титрування, перемішуючи її вміст. Закінчивши титрування, чекають щонайменше 30 с (поки титрант повністю не збіжить зі стінок) і реєструють показання.

Закінчивши роботу, бюретку не залишають з розчином. Її ретельно промивають дистильованою водою, і якщо для бюретки відведене постійне робоче місце, заповнюють водою і лишають з у штативі, накривши зверху ковпачком. В умовах практикуму доводиться після роботи воду виливати і бюретку укладати в шафу, закривши кінець паперовим ковпачком від пилу.

2.2.1 Перевірка місткості посуду

Загальні засади. Згідно ГОСТ, допускають такі відхилення від номінальної місткості ($\pm \text{см}^3$),

для колб	Місткість, см^3	1000	500	250	200	100	50
	1-й клас	0,30	0,15	0,10	0,10	0,10	0,05
	2-й клас	0,60	0,30	0,20	0,20	0,20	0,10
для піпеток	Місткість, см^3	50	25	20	15	10	
	1-й клас	0,05	0,04	0,03	0,03	0,022	
	2-й клас	0,10	0,08	0,06	0,06	0,04	

Виготовачі калібрують посуд, наносячи мітки. Їх точність може виявитись недостатньою. Запобігти зросту похибок аналізу через невідповідну калібровку, посуд перевіряють. Якщо у заводських лабораторіях впевнюються, що місткість посуду в межах, передбачених стандартом, то місткість вважають за відповідну номіналові (тобто лаборант в розрахунках не враховує поправки), в протилежному разі посуд знищують. Здобуваючи вищу освіту, студенти в змозі дещо ускладнити розрахунки, враховуючи поправки на місткість посуду.

Перевіряючи посуд, зважують дистильовану воду, що відміряна посудом в умовах його звичайного використання. За законами фізики, об'єм V дорівнює відношенню маси m до густини ρ ,

$$V = m / \rho.$$

38

Розраховуючи поправки, відхил ρ (густина води, що змінюється з температурою) від величини $\rho \approx 1000 \text{ г/дм}^3$ вважають за ефект (А). Корегують і такі ефекти:

(В) вплив зважування у повітрі (відповідно закону Архімеда); воду зважують гирями з умовною густиною 8 г/см^3 (ціле число поміж значеннями густини двох матеріалів, з яких звичайно виготовлюють лабораторні гирі – аустенітної сталі і латуні), отже їх об'єм приблизно у 8 разів менший ніж у води;

(С) теплове розширення скляного посуду (порівняно зі стандартною температурою 20°C).

Ефекти враховують, вживаючи замість ρ ефективну величину ρ^* , так що

$$V = m / \rho^*.$$

Розрахунок ρ^* розглянуто у підручниках, а таблиці значень - у

довідниках, з якими слід ознайомитися. Наведімо ρ^* і тут. Розмірність густини, г/дм^3 , відповідає літрові як розмірності об'єму при виразі концентрацій.

Таблиця

Ефективна густина води, ρ^* , г/дм^3 що вживається у повірці мірного посуду, та сума поправок (A + B + C), г/дм^3

t, °C	15	16	17	18	19	20
ρ^*	997,94	997,81	997,67	997,51	997,35	997,17
A+B+C	2,06	2,19	2,33	2,49	2,65	2,83
t, °C	21	22	23	24	25	
ρ^*	996,99	996,79	996,59	996,37	996,14	
A+B+C	3,01	3,21	3,41	3,63	3,86	

Величини з таблиці інтерполюють, врахуючи частки градусу. У лінійній інтерполяції використовуємо два значення функції з таблиці, найближчих до потрібного, оцінюючи нахил залежності функції від аргумента – температури. Наприклад, якщо температура $17,3^\circ\text{C}$,

39

знайдемо у таблиці функцію ρ^* для найближчих значень температури. Це $997,67 \text{ г/дм}^3$ при 17°C та $997,51 \text{ г/дм}^3$ при 18°C . Функція спадна, її зменшенню відповідає нахил – відношення різниць

$$\Delta \rho^* / \Delta t = (997,51 - 997,67) / (18 - 17) = - 0,16 \text{ г/дм}^3 \cdot \text{град}.$$

Функцію для заданої температури знаходимо, виправляючи її значення в одній з наведених у таблиці точок відповідно до нахилу. У прикладі для $t = 17,3^\circ\text{C}$

$$\rho^* = 997,67 + (17,3 - 17,0) \cdot (- 0,16) = 997,62 \text{ г/дм}^3.$$

Зручніше інтерполювати не ρ^* , з багатьма десятковими знаками, а зростаючу функцію

$$(A+B+C) = 1000 - \rho^*,$$

що наведена у довідкових таблицях. У нашому прикладі

$$\Delta (A+B+C) / \Delta t = (2,49 - 2,33) / (18 - 17) = 0,16 \text{ г/дм}^3 \cdot \text{град},$$

а тоді для $t = 17,3^\circ\text{C}$

$$(A+B+C) = 2,33 + (17,3 - 17,0) \cdot 0,16 = 2,38 \text{ г/дм}^3,$$

а звідси при цій температурі

$$\rho^* = 1000 - (A+B+C) = 1000 - 2,38 = 997,62 \text{ г/дм}^3,$$

що співпадає з раніше обчисленим значенням.

Використовуючи величини $(A+B+C)$, розроблено також наближений метод розрахунку поправки $\Delta V = V - V_{\text{номінал}}$, особливо зручної для перевірки місткості колби. Цей метод розглянуто на прикладі розрахунків у наступній роботі.

Температурні поправки до об'ємів, що виміряні мірним посудом. Якщо усьому циклові роботи - стандартизації розчинів титранту, відбору аліквоти і титруванню - відповідає та сама температура, то відхилення об'ємів через відхилення температури від номіналу, 20°C , взаємно компенсуються. Температурні поправки вводять, якщо робота розтягується на декілька діб і стабільність температури не зберігається. Про всяк випадок температуру приміщення бажано зазначати в робочому журналі. Для скляного посуду і розведених водяних розчинів обчислено поправки на теплове розширення, наведені у наступній таблиці.

40

Таблиця

Поправки для об'ємів (в cm^3), що виміряні мірним посудом (каліброваним для температури 20°C), якщо ним користуються при різних температурах

Виміряний об'єм, cm^3	Температура, $^{\circ}\text{C}$						
	14	16	18	20	22	24	26
10	+0,01	+0,01	0,00	0,00	0,00	-0,01	-0,01
20	+0,02	+0,01	+0,01	0,00	-0,01	-0,02	-0,03
25	+0,02	+0,02	+0,01	0,00	-0,01	-0,02	-0,03
30	+0,03	+0,03	+0,01	0,00	-0,01	-0,02	-0,04
40	+0,04	+0,03	+0,01	0,00	-0,02	-0,03	-0,05
50	+0,05	+0,03	+0,02	0,00	-0,02	-0,04	-0,06

Приклади: (1) Піпеткою місткістю $50,08 \text{ cm}^3$ (при 20°C) відібрано розчин при 14°C . Який об'єм розчину при 20°C ?

(Відповідь: $50,08 + 0,05 = 50,13 \text{ cm}^3$).

(2) Бюретку використано при 26°C , відлік $23,70 \text{ cm}^3$. Яким він був би 20°C ? (Відповідь: $23,70 - 0,03 = 23,68 \text{ cm}^3$).

Лабораторна робота №2.1

Перевірка місткості посуду

- Мета роботи:** 1. Знайти поправки до номінальної місткості комплекту мірного посуду, що з ним працюватиме студент, з тим, щоб враховувати ці поправки у подальших лабораторних роботах.
2. Здобути практичні навички перевірки місткості посуду.
3. Опанувати розрахунками, що застосовуються у перевірці місткості посуду.

1. Реактиви та обладнання

Комплект мірного посуду: колба піпетка, бюретка;
Дистильована вода, що зберігається у ваговій кімнаті і прийняла її температуру, що вимірюється зануреним у посуд з водою термометром з ціною поділки 0,1 К;
Терези аналітичні і технохімічні;

41

Бюкс скляний з кришкою;
Штатив для бюретки;
Стакан скляний для тари, матеріал для тарування.

2. Хід роботи

Перевірка місткості мірної колби. Нагадаємо, що наші колби калібровано “на наповнення”. Колба має бути чистою і сухою. Її миють і сушать – краще, продуваючи в неї знепилене тепле повітря. Ми застосовуємо і промивання летким розчинником перед продуванням повітря, що прискорює висушування.

Використовуємо технохімічні терези, на яких зважуємо з похибкою, що не перевищує 0,01 г методом заміщення. Цей метод вилучає похибку, спричинену нерівноплечестю терезів. Спочатку пусту суху колбу вміщуємо на правій шальці терезів разом з гирями, маса яких (у грамах) чисельно дорівнює номінальному об’ємові колби (у кубічних сантиметрах).

На ліву шальку вміщуємо тару – склянку, у яку додаємо дріб або скалки скла, поки не досягнемо рівноваги. Потім колбу, як описано вище, заповнюємо дистильованою водою, що витримана у приміщенні з терезами і прийняла її температуру (яку вимірюємо з точністю 0,1°C термометром, зануреним у посудину з запасом води). Колбу з водою ставимо на праву шальку, з якої на цей раз гирі знімаємо. На ліву шальку вміщуємо ту саму тару. Терези урівноважуємо, додаючи на праву шальку невеликі за масою гирі (включаючи оформлені як кільця, що їх навішують спеціальним маніпулятором; шалька права, оскільки, через поправки А і В, вага води менша за

вагу знятих гирь). Масу гирь, g , записуємо. Зливаємо трохи води, знову доводимо до мітки і зважуємо, як раніше. Вимірюємо масу гирь щонайменше тричі, результати відрізняються одне від одного не тільки похибками зважування, а й непевністю доведення рівня води до мітки. Дані порівнюємо і обробляємо методами математичної статистики. Оскільки вода або гирі діють на те саме плече важеля терезів (на іншому плечі – тара), похибки терезів,

42

спричинені різницею у довжині плеч важелів, не ведуть до похибок у вазі води.

Розгляньмо варіанти розрахунків. Маса води у колбі (у грамах) дорівнює $1000 \cdot V_0 - g$, де V_0 – номінальна мілкткість колби, дм^3 . Не обурюйтесь, що ми сполучаємо у алгебраїчній сумі різні по природі та розмірностях величини, об'єм і масу. Щоб не вигадувати “на хвилинку” додаткових алгебраїчних позначень, ми не уводили в формулу явно множник, що перетворює розмірність об'єму в розмірність маси, і число $(1000 \cdot V_0)$ – це не об'єм, а маса. Розраховуючи об'єм V і поправку до нього, ΔV , можна використати згадану вище ефективну густину ρ^* ,

$$V = (1000 \cdot V_0 - g) / \rho^*. \quad \Delta V = V - V_0 = (1000 \cdot V_0 - g) / \rho^* - V_0.$$

Зручнішим є спрощений підхід, що використовує суму $\Sigma = (A+B+C)$. В останню формулу підставимо величину $(1000 - \Sigma)$ замість рівному їй ρ^* і поділімо на 1000 чисельник і знаменник,

$$\Delta V = V - V_0 = (V_0 - 10^{-3} \cdot g) / \{1 - 10^{-3} \cdot \Sigma\} - V_0.$$

Дріб $1 / (1 - 10^{-3} \cdot g)$ розкладімо у ряд за ступенями малої поправки у знаменнику, $1 / (1 - 10^{-3} \cdot \Sigma) = 1 + (10^{-3} \cdot \Sigma) + (10^{-3} \cdot \Sigma)^2 + \dots$,

і знехтуємо тут і в подальших виразах доданками, що містять малий множник (10^{-3}) у ступенях вище за першу. А тоді

$$\Delta V = V - V_0 \approx (V_0 - 10^{-3} \cdot g) \cdot \{1 + 10^{-3} \cdot \Sigma\} - V_0 \approx 10^{-3} \cdot \{\Sigma \cdot V_0 - g\}.$$

Розгляньмо ці підходи на прикладі. Читачеві вибирати, який до смаку.

Приклад розрахунків. Перевіряючи колбу номінальної місткості 200 мл ($V_0 = 0,2$ л), застосували воду з температурою $17,3$ °С. Значення величини g для 3-х заповнень дорівнюють 0,60 г, 0,62 г та 0,60 г.

Статистичну обробку почнімо безпосередньо зі значень g . Опускаючи подробиці, наведемо результат: середнє 0,607 г, середнє квадратичне $s_g = 0,011$ г.

Обчислюючи через ефективну густину, маємо

$$V = (1000 \cdot V_0 - g) / \rho^* = (1000 \cdot 0,2 - 0,607) / 997,62 = 0,19987 \text{ дм}^3,$$

$$\Delta V = (0,19987 \text{ дм}^3) - (0,2 \text{ дм}^3) = -0,13 \text{ дм}^3.$$

Обчислюючи через суму поправок, маємо той самий результат,

$$\begin{aligned}\Delta V &\approx 10^{-3} \cdot (\Sigma \cdot V_0 - g) = (10^{-3} \text{ дм}^3/\text{г}) \cdot \{(2,38 \text{ г/ дм}^3) \cdot (0,2 \text{ дм}^3) - \\ &\quad - (0,607 \text{ г})\} = -0,13 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 = -0,13 \text{ см}^3, \\ V &= (0,2 \text{ дм}^3) - (-0,13 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3) = (0,19987 \text{ дм}^3).\end{aligned}$$

Розсіяння результатів вимірювання g те ж, що і величин $(10^{-3} \cdot \Delta V)$ або $(10^{-3} \cdot V)$, де ΔV та V в літрах. Множник Стьюдента $t = 4,30$ для довірчої ймовірності $P = 0,95$ та числа ступенів свободи $f = 2$. Використовуючи його, маємо

$$(\Delta V \cdot 10^3) = -0,13 \pm (4,30 \cdot 0,011 / \sqrt{3}) = (-0,13 \pm 0,03) \text{ см}^3.$$

Примітка. Результати перевірки мірного посуду за водою не слід вважати за дійсні, якщо їх використовувати для рідин з іншою в'язкістю та здатністю змочувати скло, наприклад, до спиртових розчинів. Різниця цих властивостей для не дуже концентрованих водяних розчинів (< 1 моль/л) не завадить вживати повірений за водою мірний посуд.

Перевірка місткості піпетки. Перевіряючи місткість піпеток та бюрокток, використовуємо аналітичні терези, зважуючи на них воду, відібрану з мірного посуду, з похибкою, близькою до $0,001$ г. Непотрібною є вся точність терезів, бо вона набагато перевищить похибку збіжності результатів вимірювання. Похибка через нерівноплечість терезів неістотна.

Із зазначеною вище точністю зважують бюкс (не обов'язково сухий!). Піпетка має бути чистою, але сушити її, на відміну від колби (на заповнення!) не обов'язково. Її наповнюють водою і випорожнюють у бюкс, як описано вище, у підрозділі “робота з піпеткою”. Бюкс зважують, і за різницею зважувань визначають масу води, що вилілася з піпетки. Ці операції повторюють ще 2-3 рази. Можна користуватися даними останнього зважування бюксу, якщо нова порція води вільно вміститься у ньому. Наведімо приклад запису в робочому журналі та розрахунків для піпетки номінальною місткістю 20 см^3 , температура $17,3^\circ\text{C}$.

№	Маса бюксу перед доданком	Маса бюксу після доданку	Маса води, що відібрана	Місткість піпетки,

	води з піпетки, г	води з піпетки, г	на піпеткою, г	см ³
1	56,392	76,141	19,749	19,796
2	76,141	95,899	19,758	19,805
3	56,486	76,246	19,757	19,804
4	76,246	96,000	19,754	19,801
Середнє				19,8025

Розрахунок дає середнє квадратичне, $s_V = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$, множник Стьюдента $t = 3,18$ (для довірчої ймовірності $P = 0,95$ та числа ступенів свободи $f = 3$), отже довірчий інтервал дорівнює

$$V = (19,803 \pm 0,006) \text{ см}^3.$$

Як видно з норм, що наведені у розділі “Перевірка місткості посуду”, підрозділі “Загальні засади”, піпетку не можна віднести до 2-го класу точності, оскільки поправка ($- 0,20 \text{ см}^3$) більша за норму ($\pm 0,06 \text{ см}^3$).

Перевірка місткості бюретки. Її здійснюють для усіх поділок, що кратні 5 мл, так, як і перевірку місткості піпетки. Як і при роботі з бюреткою, відмірюючи кожну дозу, заповнюють бюретку до поділки 0, рідину випускають повільно, приблизно за 30 с, і, упевнюючись, що похибка натікання відсутня, чекають ще 5 с. Останню краплю з носика знімають на внутрішню поверхню бюксу.

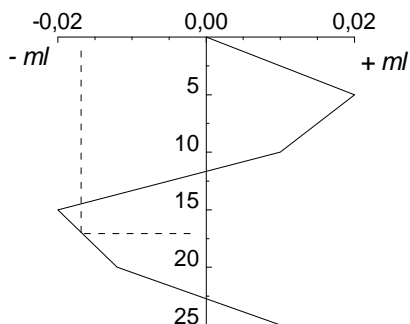
Наведемо приклад запису в робочому журналі та розрахунків для бюретки місткістю 25 мл, температури води $24,0^\circ\text{C}$ (дивись наступну таблицю). У статистичних розрахунках оцінюємо дисперсії, порівнюємо і об’єднуємо їх (у об’єднаній оцінці число ступенів свободи $f = 5$, чому відповідає множник Стьюдента $t = 2,57$ для $P = 0,95$), розрахунок загальної для всіх відліків ширини довірчого інтервалу, $\pm 0,02$. Отже, в нашому прикладі всі поправки в межах випадкової складової похибки дорівнюють 0 (“статистичні нулі”), і їх можна не враховувати.

45

Інтервал, см ³	Маса води, г *)			Об’єм, см ³	Поправка, см ³
	1-а доза	2-а доза	Середнє		
0,00 – 5,00	58,924	63,619	5,000	5,018	+0,02
	53,919	58,924			
	5,005	4,995			

0,00 – 10,00	73,887	83,858	9,970	10,006	+0,01
	63,919	73,887			
	9,968	9,971			
0,00 – 15,00	98,769	113,710	14,926	14,980	-0,02
	83,858	98,769			
	14,911	14,941			
0,00 – 20,00	133,611	74,310	19,921	19,994	-0,01
	113,710	54,387			
	19,910	19,932			
0,00 – 25,00	99,229	124,150	24,920	25,010	+0,01
	74,310	99,229			
	24,919	24,921			

) У двох колонках - результати для двох окремих доз води; масу води як різницю двох зважувань бюксів обчислено “в стовпчик” безпосередньо в таблиці; ефективна густина $\rho^ = 996,37$ г/л.



Розгляньмо, що робити, якщо нам повезло б менше, і поправки довелось би враховувати. Тоді будемо їх графік (дивись рисунок). Щоб зручніше ним користуватися, психологічно краще вісь об'єму розмістити вертикально, з напрямком зверху вниз – як і шкала на бюретці. Точки, здобуті з експерименту, сполучають ламаною, не намагаючись будь-як її згладити.

46

За графіком знаходять поправки для будь-якого об'єму титранту. Для нашого прикладу відлікові 22,5 мл відповідає поправка, що дорівнює 0, а відлікові 17,5 мл - поправка - 0,016 мл, що означає: у точних розрахунках слід використовувати не 17,5 мл, а $17,5 - 0,016 = 17,48$ мл.

2.3. Кислотно-основне титрування

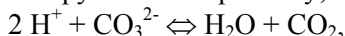
Методики ґрунтуються на кислотно-основних перетвореннях – передачі іону водню від аналіту до титранту або навпаки. Титрантами звичайно є силь-

ні кислоти або сильні основи (луги), аналітами – відповідно основи або кислоти (в різних методиках сильні або слабкі).

Еквіваленти. Розрахунки результатів аналізу можна пов'язати зі загальним виразом через число перебігів реакції,

$$\xi = n(A)/v_A = n^{st}(T)/v_T,$$

що наведено на початку розділу “Титриметрія. Загальні відомості”. Часто стехіометричні коефіцієнти, що стоять у знаменниках, об'єднують з кількістю речовини, вводячи еквіваленти. Для кислотно-основного титрування еквівалент пов'язують з кількістю протонів, H^+ , якими обмінюються аналіт і титрант. Наприклад, якщо титруємо іон карбонату, CO_3^{2-} , за реакцією



то замість того, щоб вживати співвідношення

$$n(CO_3^{2-}) = n^{st}(H^+) / 2,$$

виведене із загального виразу, підраховують кількість речовини еквіваленту, умовної частинки – половинки CO_3^{2-} , і записати співвідношення без знаменника,

$$n((1/2)CO_3^{2-}) = 2 n(CO_3^{2-}) = n^{st}(H^+).$$

Співвідношення між кількостями речовини реагенту і його еквіваленту легко і наочно уявити: число "половинок CO_3^{2-} " удвічі більша за число самих "формульних одиниць" CO_3^{2-} (точнісінько як число половинок яблук удвічі більша за число самих яблук). Замість молярної концентрації вихідного реагенту вживаємо молярну концентрацію еквіваленту, наприклад,

$$c((1/2) CO_3^{2-}) = 2 c(CO_3^{2-}).$$

Для наочності згадаємо про половинки яблук. Замість молярної маси вихідного реагенту вживають молярну масу еквіваленту, наприклад

47

$$M((1/2) CO_3^{2-}) = (1/2) M(CO_3^{2-}), M((1/2) Na_2CO_3) = (1/2) M(Na_2CO_3).$$

це легко уявити: маса моля "половинок Na_2CO_3 " удвічі менша за масу моля "формульних одиниць" Na_2CO_3 (аналогія з половинкою яблука).

Звичайно, для розрахунків і виведення формул досить лише стехіометричних співвідношення для реакції, без еквівалентів. Останні спрощують уявлення. Так, реакцію розбивають на дві, відщеплення і приєднання протонів відповідними реагентами, і не записують у конкретних випадках однієї або й обох реакцій - складників. Ми проти терміну "закон еквівалентів", вживаного у деяких підручниках. Якщо за "закон" вважати правило: "1 еквівалент реагує з 1 еквівалентом", то це лише наслідок раціонального визначення еквівалентів!

Увага! Нещодавно зміст терміну “еквівалент” змінили (раніше це була не умовна частинка, а її кількість речовини). Позитивний наслідок – єдність одиниць виміру кількості речовини для всіх видів частинок. Негативною ще

довго буде плутанина у термінах, вживаних у старій і новій літературі, а ще й хіміками старого і нового вишколу! Студентам корисно розуміти зміст як нового, так і – в перехідний період – і старого визначення.

Титранти. Найпоширеніша кислота, що вживана як титрант, це хлороводнева (соляна). Її розчини відомих концентрацій одержують, розводячи наважку кислоти відомої концентрації (звичайно дистильовану азеотропну суміш, склад якої залежить від атмосферного тиску при дистиляції, цю залежність ретельно вивчено і занесено у довідкові таблиці). Проте частіше, реактив – хлороводневу кислоту – не піддають трудомісткій процедурі дистиляції, а зразу розводять водою, щоб потім, титруючи здобутим розчином наважку аналіту відомого складу – зразкової речовини – уточнити концентрацію здобутого титранту. Розвиваючи титриметрію, запропоновано багато різних зразкових речовин, які можна титрувати або безпосередньо, або перед тим піддати наважку хімічним перетворенням (наприклад, прожарити оксалат натрію, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, щоб перевести його у Na_2CO_3). Щоб підвищити точність визначення, вибирають зразкові речовини з більшою молярною масою еквіваленту. Їм відповідають більші наважки, відносна помилка зважування яких менша, ніж для малих. Тоді титрують розчини окремих наважок: відбирання аліквоти, як більш довга ланка аналітичних операцій, накопичує помилки.

48

Досліди, проведені на кафедрі за участю студентів ще у 1969-70 учбовому році, показали, що жоден продажний реагент безпосередньо як зразкова речовина непридатний, оскільки фактичний вміст кристалізаційної води у ньому не відповідає певній стехіометричній формулі. Серед двох найпоширеніших зразкових речовин, тетраборату натрію, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, та карбонату натрію, Na_2CO_3 , з різним вмістом кристалізаційної води, більш точні результати при помірно невеликій попередній підготовці отримано для безводного карбонату натрію, що здобутий прожаренням реактиву при $270\text{-}300^\circ\text{C}$. Опис цієї роботи подано нижче.

Крім хлороводневої, як титрант вживають хлорну і (рідше) сірчану кислоти. Як луги – титранти вживають переважно гідроксид натрію, NaOH , і, рідше, - калію і барію. Дуже шкідливими домішками у розчинах лугів є карбонати, і багато зусиль витрачають, щоб їх вилучити з розчину і зберігати розчин без контакту з атмосферним діоксидом вуглецю. Протягом кількох років студенти на практикумі працювали з титрантом NaOH , і бачили готову установку для захисту титранту від повітря. Сподіваємось, що згодом ці роботи буде від-

новлено. Для лугів запропоновано багато зразкових речовин, з яких чи не найзручнішою є гідрофталат калію, $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$.

Лабораторна робота № 2.2

Стандартизація розчину хлороводневої кислоти

Мета роботи: 1. Уточнити концентрацію розчину HCl .

2. Здобути практичні навички титрування і застосування індикаторів.

3. Ознайомитись з приготуванням і перевіркою концентрації розчинів-титрантів.

1. Реактиви та обладнання

Карбонат натрію, $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,9890$ г/моль, $M((1/2)\text{Na}_2\text{CO}_3) = 52,9945$ г/моль, прожарений при $t^0 = 200 - 250^\circ\text{C}$;

Хлороводнева кислота, $c(\text{HCl}) \approx 0,1$ моль/л;

Бромкрезоловий зелений, розчин з масовою часткою $\omega \approx 0,1\%$ у водно-етанольній суміші (8 : 2 за об'ємом);

49

Фенолфталеїн, розчин з масовою часткою $\omega \approx 0,1\%$ у водно-етанольній суміші (4 : 6 за об'ємом);

Дистильована вода;

Конічні колби місткістю 250-300 мл;

Терези аналітичні;

Штатив, муфта, лапки;

Пробірки, шпательі.

2. Хід роботи

До конічних колб вносять точно зважені наважки карбонату натрію. На наважку має витратитись близько 20 мл розчину кислоти, що стандартизують, але не більше, ніж 25 мл, бо повторне заповнення бюретки збільшить похибку.

Наважку розчиняють у приблизно 25 мл води, вносять кілька крапель розчину фенолфталеїну і титрують розчином HCl , що його стандартизують, на холоді до знебарвлення ($\text{pH} \approx 8$), що відбувається дещо пізніше першої стехіометричної точки (перехід карбонату у гідрокарбонат). Додають кілька крапель розчину бромкрезолового зеленого і титрують далі, до першого появу зеленого забарвлення, що відповідає 98% від теоретичної кількості кислоти ($\text{pH} \approx 8$). Розчин

кип'ятять, щоб вилучити CO₂. Якщо кінцева точка є близькою, то по охолодженні розчину спостерігається пурпурове забарвлення, що зумовлене сумішшю кольорів - червоного фенолфталеїну та синього бромкрезолового зеленого (розчин гідрокарбонату натрію, рН ≈ 8,4). Подальше титрування переводить забарвлення у синє, а потім у зелене. Останній перехід приймають за кінцеву точку.

3. Обробка результатів.

Результати зважувань і титрування занести до таблиці:

Маса наважки, m , г	Об'єм титранту, V , мл	Розрахована концентрація, c , моль/л
1)	1)	1)
2)	2)	2)
...

Концентрацію кислоти - розраховують за формулою

$$c = 1000 \cdot m / (v \cdot 52,9945),$$

50

де m – маса наважки, г; v – витрата розчину титранту, мл; 52,9945 г/моль – молярна маса еквіваленту, $M((1/2) \text{Na}_2\text{CO}_3)$. Результати, що одержані кількома виконавцями в однакових умовах, обробляють статистично.

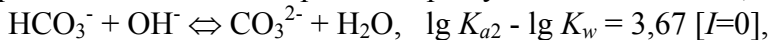
Лабораторна робота № 2.3

Титрування сумішей NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃

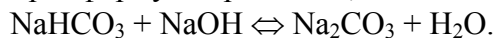
Мета роботи: Здобути практичні навички титрування складних сумішей.

1. Попередні зауваження

Якщо, готуючи систему до титрування, суміш NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ переведено у розчин, то проблема визначення усіх трьох речовин втрачає сенс. Розчинені реагенти реагують один з одним,



або, через “молекулярні формули” реагентів,



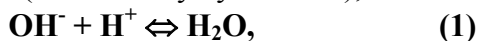
Неможливо розрізнити Na₂CO₃, що був внесений у систему і що утворено за реакцією. В термінах компонентів, вживаних у хімічній термодинаміці, проблему в формулюємо так. На додаток до розчинника, H₂O, система містить ще 2 компоненти, концентрації яких визначають склад системи в цілому. Як компоненти придатно вибрати будь-яку

пару речовин - NaOH і Na₂CO₃, або NaOH і NaHCO₃, або Na₂CO₃ і NaHCO₃, навіть NaOH і CO₂. У цьому абстрактно математизованому термодинамічному підході декого з технологів може шокувати, якщо деякі з концентрацій від'ємні. Тому підбирають компоненти з додатним, і, може, нульовими концентраціями. Правда, якщо невід'ємність порушено, легко переосмислити відповідь у бажаному напрямку. За традицією, у результатах аналізу недостатньо того, що концентрації компонентів невід'ємні. Дійсно, завжди невід'ємні концентрації для компонентів NaOH і CO₂, або, в межах умови, де CO₂ не фігурує, NaOH і NaHCO₃. Але такі компоненти одночасно не переважають, бо їх аніони реагують один з одним. Які з продуктів у певних областях рН переважають, наочно представляють графіки КЛД. З них видно також можливість титрування до певних кінцевих точок. Теоретично досліджуючи зміст роботи, студентіві корисно побудувати та дослідити ескіз КЛД для відносно великої загальної

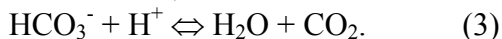
51

концентрації карбонатів, що характерна для титриметрії.

Отже, титриметричний аналіз має визначити 2 переважаючих компоненти: карбонат Na₂CO₃ (як вихідний, так і утворений за наведеною реакцією), а також NaOH або NaHCO₃ (тільки надлишок). Це і є варіанти традиційного вибору. Визначаючи компоненти, використовують 2 кінцеві точки титрування з різними індикаторами. Першим титруємо NaOH, проте різких змін рН тут не спостерігається (поясніть це, спираючись на КЛД!), і фіксуємо наступну стехіометричну точку. Їй відповідає як NaOH (якщо він був у системі), так і Na₂CO₃,



Далі додаючи кислоту, титруємо HCO₃⁻ - як утворений у попередній реакції, так і внесений з NaHCO₃,



Щоб зразу вибрати компоненти, порівнюємо об'єми V₁, що відповідає реакціям (1) і (2), та V₂, що відповідає всім трьом реакціям. Реакції (3) відповідає різниця (V₂ - V₁). А тоді:

(а) якщо V₁ = (V₂ - V₁), то у системі був тільки Na₂CO₃, витрати кислоти на який за реакціями (2) та (3) однакові;

(б) якщо $V_1 > (V_2 - V_1)$, то у системі не було NaHCO_3 , а були Na_2CO_3 та NaOH , на останній пішла додаткова частина об'єму V_1 за реакцією (1);

(в) якщо $V_1 < (V_2 - V_1)$, то у системі не було NaOH , а були Na_2CO_3 та NaHCO_3 , на останній пішла додаткова частина різниці об'ємів $(V_2 - V_1)$ за реакцією (3).

Об'єми V_1 та V_2 можна визначати як відповідні кінцевим точкам за різними індикаторами. У точній роботі краще користуватися окремими аліквотами, і V_2 визначати як у лабораторній роботі №2, а для V_1 використовувати змішаний індикатор: взяту для співвідношення об'ємів 3:1 суміш розчинів з масовими частками 0,1% індикаторів тимолового синього і крезолового червоного (пурпурове трудомісткістю) V_1 та V_2 визначаємо з однієї аліквоти: V_1 за фенол-

52

фталеїном, що знебарвлюється і не заважає фіксувати V_2 за доданим забарвлення у розчині карбонату переходить у синє, з проміжним рожевим у кінцевій точці). У нашій роботі (менш точно, але і з меншою (після V_1) бромкрезоловим зеленим. Кип'ятіння, на відміну від лабораторної роботи №2, не застосовуємо.

2. Реактиви та обладнання

Хлороводнева кислота, $c(\text{HCl}) \approx 0,1$ моль/л, точну концентрацію якої встановлено у попередній роботі;

Бромкрезоловий зелений, розчин з масовою часткою $\omega \approx 0,1\%$ у водно-етанольній суміші (склад розчинника 8 : 2 за об'ємом);

Фенолфталеїн, розчин з масовою часткою $\omega \approx 0,1\%$ у водно-етанольній суміші (склад розчинника 4 : 6 за об'ємом);

Дистильована вода;

Конічні колби місткістю 250-300 мл;

Терези аналітичні;

Штатив, муфта, лапки;

Пробірки, шпательі.

3. Хід роботи

Якщо для аналізу запропоновано тверду речовину, беремо її наважку з тим, щоб розчинити у колбі і в подальшому працювати з аліквотами. Якщо для аналізу запропоновано розчин, то відповідно до його концентрації, або безпосередньо відбираємо проби піпеткою, або

розводимо відібраний об'єм, щоб у подальшому працювати з аліквотами. В усіх випадках бажано, щоб на повне титрування відібраної проби чи аліквоти пішло не більше ніж 25 мл розчину титранту.

До конічних колб відбирають піпеткою проби чи аліквоти об'єкту, додають кілька крапель розчину фенолфталеїну і титрують стандартизованим розчином HCl. Знебарвленню індикатору відповідає об'єм v_1 , см³. Додають кілька крапель розчину бромкрезолового зеленого і титрують далі, до зеленого забарвлення, і фіксуємо об'єм v_2 , см³.

4. Обробка результатів.

Менша з величин v_1 та $(v_2 - v_1)$,

$$v(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \min \{v_1, (v_2 - v_1)\},$$

53

для будь-яких компонентів, відповідає карбонатові. Маса карбонату у порції, що ми титрували, $m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$, г, дорівнює

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,105989 \cdot \{v_1 - v(\text{Na}_2\text{CO}_3)\},$$

оскільки молярна маса карбонату $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,9890$ г/моль.

Якщо $v_1 > v(\text{Na}_2\text{CO}_3)$, то у системі наявний NaOH. Його маса, $m(\text{NaOH})$, г, дорівнює $m(\text{NaOH}) = 0,040 \cdot \{v_1 - v(\text{Na}_2\text{CO}_3)\}$,

оскільки молярна маса гідроксиду $M(\text{NaOH}) = 40,00$ г/моль.

Якщо $(v_2 - v_1) > v(\text{Na}_2\text{CO}_3)$, то у системі наявний NaHCO_3 . Його маса, $m(\text{NaHCO}_3)$, г, дорівнює

$$m(\text{NaHCO}_3) = 0,084 \cdot \{(v_2 - v_1) - v(\text{Na}_2\text{CO}_3)\},$$

оскільки молярна маса гідроксиду $M(\text{NaHCO}_3) = 84,00$ г/моль.

Залежно від постановки задачі, ці маси перераховуємо, зважаючи на те:

(1) чи відбирали аліквоту – якщо так, всі маси поділяємо на аліквотне відношення, $(V_{\text{п}}/V_{\text{к}})$;

(2) чи використовували наважку - якщо так, всі маси (враховуючи пункт 1) поділяємо на масу наважки, переходячи до масової частки;

(3) чи вимірювали об'єм порції вихідного розчину, - якщо так, всі маси (у урахуванням пункту 1) поділяємо на цей об'єм.

Результати паралельних титрувань піддають статистичній обробці.

Титриметричне визначення аміаку в амонійних солях

Мета роботи: 1. Здобути практичні навички титрування складних сумішей.

1. Загальні відомості

Визначення амонію засноване на відокремленні дистиляцією аміаку і титруванні його кислотою. Додаючи до наважки зразку розчин лугу, створюють умови переважання аміаку в рівновазі



Летючий аміак відокремлюють дистиляцією. Якщо проба містить ціаніди або тіоціанати, що у сильнолужному середовищі можуть утворювати аміак, рекомендується замість лугу використовувати MgO.

54

Щоб уникнути втрат аміаку, вихідний форштос холодильника приладу для дистиляції занурюють в колбу-приймач з розчином кислоти. Якщо це сильна кислота, то кількість її має бути попередньо виміряною, і її надлишок титрують розчином лугу (зворотнє титрування). Зручніше вживати слабку борну кислоту. Кількість її задають приблизно, і в її присутності дистилят титрують розчином сильної кислоти (пряме титрування). Борна кислота не перешкоджає цій операції, оскільки (за константами рівноваги) кислотно-основні властивості іону борату, $\text{B}(\text{OH})_4^-$, майже такі, як у аміаку. (Вплив надлишку борної кислоти радимо проаналізувати, застосовуючи КЛД).

В практиці хімічного аналізу розглядані процедури використовують як кінцеві у важливому методі Кьельдаля визначення азоту в органічних сполуках. Попередньою є операція “кьельдалізації”, де наважку органічної сполуки розкладають гарячою сірчаною кислотою, до якої додають сульфат калію (щоб підвищити температуру кипіння, а отже температуру реакційної суміші) і каталізатор (солі міді, ртуті або селену). Азот переходить у сульфат амонію, з якого одержують аміак, як описано вище. Часто вміст азоту перераховують на вміст протеїнів. Протеїни у суміші кров'яної плазми (глобулін та альбумін) і протеїни харчів містять 16% азоту, і вміст азоту для перерахунку на вміст протеїнів множать на 6,25. Якщо зразок містить переважно гама-глобулін, то вживають фактор 6,24, а якщо альбумін, то фактор 6,37.

Реактиви та обладнання

Хлороводнева кислота, стандартизований розчин $c(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л;
Бромкрезоловий зелений, розчин з масовою часткою $\omega \approx 0,1\%$ у водно-етанольній суміші (8 : 2 за об'ємом);
Борна кислота $c(\text{H}_3\text{BO}_3) \approx 0,1$ моль/л;
Круглодонна колба місткістю 50 - 100 мл
Повітряний холодильник
Лійка з краном
Конічні колби місткістю 250-300 мл;
Дистильована вода;

55

Терези аналітичні;
Газовий пальник
Штатив, муфта, лапки;
Пробірки, шпатель, гумова груша

3. Хід роботи

Збирають прилад для дистиляції, схему якого наведено нижче.

Наважку амонійної солі, що містить 0,030-0,036 г амонію, розчиняють у колбі для дистиляції, додають 200 мл дистильованої води. На дно колби опускають кип'ятильники (капіляри зі скла або кусок неглазурованого фарфору) і закривають колбу пробкою з повітряним холодильником. В конус-приймник вводять 15 мл розчину борної кислоти і 100 мл дистильованої води. Вихідний форштос холодильника занурюють в розчин в конусі-приймнику.

Відкривають кран (4) і через лійку вводять в колбу для дистиляції 25 мл розчину гідроксиду натрію. Кран закривають, не допускаючи втрати через нього газоподібного аміаку.

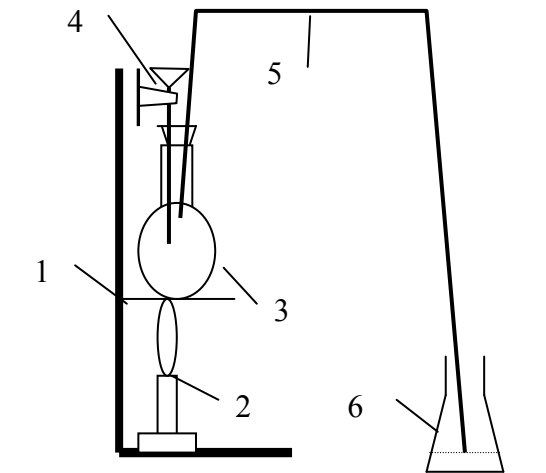


Рис. 2.6
Схема приладу для
відгонки аміаку

- 1-штатив,
- 2-газовий пальник,
- 3-круглодонна колба
з пробкою,
- 4-лійка з краном,
- 5-повітряний
холодильник,
- 6-конус-приймник

Газоподібний аміак відганяють протягом 20-25 хв. Коли з перегонної колби повітря витісниться аміаком, і розчин в конусі-

56

приймнику почне підійматись по трубці холодильника вгору, в лійку з краном (кран закритий) встановлюють гумову грушу, відкривають кран, і, натискуючи на грушу, витісняють аміак з трубки холодильника повітрям в розчин колби-приймника. Цю процедуру повторюють 8 – 10 разів, щоб розчин борної кислоти разом з відігнаним аміаком не переходив через форштос приймника назад в колбу для дистиляції. Повітря продувають і припинивши нагрівання, аж поки не від'єднаємо конічну колбу.

Розчин охолоджують до кімнатної температури і титрують розчином HCl ($c = 0,1$ моль/л) за індикатором бромкрезоловим зеленим (2-3 краплі), і за об'ємом титранту обчислюють вміст (масову частку) амонію у твердій речовині що аналізують.

4. Обробка результатів.

Результати зважувань і титрування заносять до таблиці:

Маса наважки, m , г	Об'єм титранту, V , мл	Масова частка аміаку $\omega, \%$
1)	1)	1)
2)	2)	2)

...
-----	-----	-----

Масова частка аміаку- розраховують за формулою

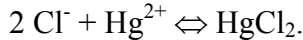
$$\omega, \% = 100 \cdot V \cdot M(\text{NH}_3) / m ,$$

де m – маса наважки солі амонію, що аналізують, г; V – витрата розчину титранту, л; M [г/моль] – молярна маса аміаку.

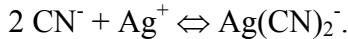
Результати паралельних титрувань піддають статистичній обробці.

2.5 КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

Реакції комплексоутворення здавна є основою деяких титриметричних визначень. Так, іони галогенідів визначають титруванням комплексоутворювачем – іонами Hg^{2+} (як титрант звичайно вживають розчин $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$), для іону Cl^- цьому відповідає реакція



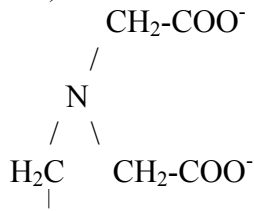
Іони ціаніду визначають титруванням комплексоутворювачем – іонами Ag^+ (як титрант звичайно вживають розчин AgNO_3),



За останньою реакцією також визначають зворотнім титруванням різні іони перехідних металів, що утворюють стійкі ціанокомплекси: до розчину аналіту додають надлишок іону ціаніду (кількість якого відома), а тоді відтитрують його іонами Ag^+ .

Але вжиток комплексоутворення як основи титрування набув справжнього розквіту, коли застосували спеціальні ліганди, що їх називали “комплексонометри”. Це полідентатні органічні ліганди – третинні амінокислоти, що утворюють хелатні цикли. Найбільш поширений з них – етилендіамінтетраоцтова кислота, ЕДТА. Динатрієва сіль, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Edta} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, відома під різними комерційними назвами: комплексон III, хелатон 3, версен, секвестрен, нуллапон, титриплекс III, тетралон, трилон Б (російська комерційна назва).

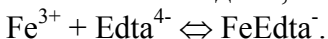
Її аніон – етилендіамінтетраацетат (скорочено ЕДТА), є шестидентатним лігандом. З іоном металу координують 2 атоми N і 4 карбоксильні групи, з підвищеною електронною густиною. Хелатні



цикли: метал - N-CH₂-CH₂-N – H₂C CH₂-COO⁻
 (замикаючись знову на тому самому \ /
 металі), та метал - N-CH₂-COO⁻ N
 (можливо, координуючись або на \
 атомі O, або посередині двох атомів CH₂-COO⁻
 O, і знову замикаючись на

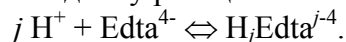
58

тому самому металі). П'ятиатомні цикли є дуже стійкими, мало напруженими, бо у них валентні кути змінюються мало. Ліганд охоплює іон-комплексоутворювач з усіх боків, забезпечуючи вигідну для багатьох комплексів октаедричну координацію. Отже, крім стійкості, маємо ще просту стехіометрію комплексів – склад 1:1, наприклад,



Відомі також комплексонати FeOHEdta²⁻, Fe(OH)₂Edta³⁻ і FeHEdta, де або один з координаційних центрів ліганду блокований іоном Н⁺ (основні властивості ліганду!), або яесь з координаційних місць у комплексоутворювача (тут Fe³⁺) зайняте іншим лігандом, однодентатним ОН⁻. Проте вихід таких комплексів в умовах титрування відносно невеликий (тут – порівняно з FeEdta⁻), до того ж у їх складі не порушується просте стехіометричне відношення, 1:1, між металом (звичайно, аналітом) і лігандом – комплексомом (звичайно, титрантом). З ЕДТА швидко взаємодіють майже всі катіони, крім кінетично інертних алюмінію(III) та хрому(III). Останні визначають зворотнім комплексометричним титруванням.

Комплексиони застосовують, визначаючи окремі метали у сумішах, хоч вони неселективні реагенти. Для цього часто використовують велику різницю у стійкості комплексонатів різних іонів металів. Регулюючи рН буферного середовища, створюють такі умови, щоб потрібний іон металу практично повністю утворив комплекс, успішно конкуруючи з іонами водню у реакціях



Метали – домішки, що утворюють менш стійкі комплекси, можуть, через несприятливу для них конкуренцію з Н⁺, практично не утворити помітної кількості комплексу навіть з надлишком ліганду, а отже не вплинути на титрування. Якщо ж вплив металів – домішок так усунути

не вдається, їх доводиться маскувати спеціальними допоміжними реагентами або відокремлювати.

Визначаючи кінцеву точку в комплексонометричному титруванні, застосовують металохромні індикатори - речовини, що змінюють забарвлення, взаємодіючи з іонами металів.

59

Лабораторна робота № 2.5.

Стандартизація розчину ЕДТА

Мета роботи: 1. Уточнити концентрацію розчину ЕДТА.

4. Здобути практичні навички титрування і застосування індикаторних систем в комплексонометрії.
5. Ознайомитись з приготуванням і перевіркою концентрації розчинів титрантів в комплексонометрії.

1. Загальні відомості

Сіль $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можна очистити, довести до відповідного формулі стехіометричного складу, і розчин ЕДТА готувати з точної наважки солі. Проте концентрацію розчину солі, що продається, варто уточнювати, титруючи наважку зразкової речовини – часто металів цинку або вісмуту. Останній приваблює більшою молярною масою атому. Плівку оксиду, що покриває вісмут, вилучають хімічним травлінням.

Розчин $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ зберігають у поліетиленовій банці, щоб ЕДТА поступово не вимивав кальцій зі скляного посуду. Достатньо мати 1 банку на групу. Похибки від домішок кальцію у титранті тим більш неприємні, що їхній вплив різний при різних рН, що використовують, титруючи ті чи інші іони металів. Можливістю таких помилок пояснюють поширену в літературі рекомендацію повірити розчин ЕДТА за зразками тих металів, що визначатимуть у певній роботі.

2. Реактиви та обладнання

Етилендіамінтетраацетат натрію, розчин $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \approx 0,05$ моль/л;
Вісмут металічний, гранули якого оброблено 5-10 хв холодною, розведеною (1:10) азотною кислотою, щоб вилучити плівку оксидів, і потім просушено фільтрувальним папером; гранули подрібнюють гострозубцями з нержавіючої сталі;
Азотна кислота: концентрований реагент розводять водою у відношенні 1:10;

Ксиленоловий оранжевий, розчин з масовою часткою 0,5%;
Дистильована вода
Конічні колби місткістю 250-300 мл;
Терези аналітичні;

60

Штатив, муфта, лапки;
Пробірки, шпателі.

3. Хід роботи

У кожен конічну кобу для титрування вміщують зважені на аналітичних терезах 0,10 — 0,12 г (не більше!) металу (розрахуйте, скільки розчину ЕДТА має піти на наважку). До кожної колби вливають 2,5 — 3 мл HNO_3 , відміряні невеликим циліндром, і підігривають. З початком бурхливої реакції (запишіть її рівняння!) нагрівання припиняють, а по повному розчиненню наважки до колб вливають приблизно по 150 мл дистильованої води (оцініть розрахунком рН розчину, нехтуючи втратою кислоти на випаровування). Щоб титрувати, оптимальною є концентрація вільної кислоти 0,1 — 0,2 моль/л.

До кожної колби додають по 2 — 3 мл розчину ксиленолового оранжевого і титрують розчином ЕДТА до повного переходу забарвлення з малинового до лимонно-жовтого (запишіть рівняння реакцій, вживаючи скорочені позначення для органічних частинок).

4. Обробка результатів

Концентрацію розчину ЕДТА обчислюємо за формулою (виведіть її!):

$$c(\text{ЕДТА}) = (1 / 0,20898) \cdot (x / v) = 4,7851 \cdot (x / v),$$

де $c(\text{ЕДТА})$ – концентрація розчину, моль/л; v – його об'єм, мл; x – наважка вісмуту, г.

Концентрації, одержані в студентській групі, обробляють статистично і порівнюють з обчисленою за наважкою і повним об'ємом розчину титранту, якщо уявляти, що сіль чиста і відповідає формулі $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Лабораторна робота № 2.6

Визначення цинку та алюмінію у алюмінієвому стопі

Мета роботи: 1. Здобути практичні навички титрування і застосування індикаторних систем в комплексонометрії.

1. Ознайомитись з методами комплексонометричного титрування багатоконпонентних об'єктів.

1. Загальні відомості

З ЕДТА реагують практично усі метали, що входять в склад стопів. Щоб уникнути похибок через титрування аналіту спільно з іншими компонентами, вживають як відокремлення компонентів, так і маскування. У розгляданій проблемі відокремлення починаємо, вже разчиняючи стоп. Якщо розчиняти метали не в кислоті, а у лузі, то у розчин переходять тільки “амфотерні метали”, що утворюють стійкі аніонні комплекси з іоном гідроксиду, тобто алюміній та цинк. Здобутий розчин підкислюємо, а основний компонент, Al, маскуємо у комплексах із фторидом, що не дає стійких комплексів із Zn(II).

В окремій порції розчину визначаємо суму вмісту алюмінію та цинку. Оскільки алюміній реагує з ЕДТА занадто повільно, вживаємо зворотнє титрування. До розчину додаємо надлишок реагенту (відому кількість), і нагріваємо розчин, пришвидшуючи утворення комплексу. Потім надлишок ЕДТА визначаємо, титруючи розчином солі цинку відомої концентрації.

Метод рекомендовано для аналізу стопів на основі алюмінію з масовою часткою цинку від 0,5 до 12%.

2. Реактиви та обладнання

Етилендіамінтетраацетат натрію, $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \approx 0,05$ моль/л, концентрацію якого точно визначено у попередній лабораторній роботі; Етилендіамінтетраацетат натрію, попередній розчин, розведений (вживаючи піпетку та мірну колбу) у 4 рази, якщо вміст цинку у стопі від 0,5 до 5%, і у 2 рази, якщо вміст цинку у стопі від 5 до 12% (цю операцію можна виконати для групи студентів);

Гідроксид натрію, розчин з масовою часткою 20%;

Буферний розчин з $\text{pH} = 6$: 500 г ацетату натрію або амонію змішують з 20 см^3 концентрованої оцтової кислоти та розводять водою до об'єму 1000 см^3 ;

Азотна кислота, концентрована, розведена 1:10;

Кислота хлороводнева; $c(\text{HCl}) = 1,0$ моль/л; розведеена (1:1);

Кистота сірчана, розведена 1:5;

Фторид натрію, розчин з масовою часткою 3,5%;

Цинк металічний, гранульований;

Стандартний розчин солі цинку; $c(\text{Zn}^{2+}) = 0,05$ моль/л; 3,2695 г металічного цинку розчиняють в 10 мл хлороводневої кислоти $c(\text{HCl}) = 1,0$ моль/л і доводять об'єм до 1 л.

Аміак водяний, розчин з масовою часткою 10%;

Метилловий оранжевий, індикатор, розчин

Ксиленоловий оранжевий, індикатор, водяний розчин з масовою часткою 0,05%;

Вісмут металічний, гранули якого оброблено 5-10 хв холодною, розведеною (1:10) азотною кислотою, щоб вилучити плівку оксидів, і потім просушено фільтрувальним папером; в разі потреби гранули подрібнюють гострозубцями з нержавіючої сталі;

Ксиленоловий оранжевий, розчин з масовою часткою 0,5%;

Дистильована вода

Конічні колби місткістю 250-300 мл;

Терези аналітичні;

Штатив, муфта, лапки;

Пробірки, шпательі.

3. Хід роботи

Розчин стопу. Точну наважку стопу масою близько 0,5 г вносять у конічну колбу, додають 20 мл гідроксиду натрію, доливають 80 мл гарячої води, розмішують скляною паличкою і нагрівають до кипіння. По кінцю реакції, що супроводжується виділенням водню, колбу охолоджують, занурюючи у водопровідну воду, відфільтровують у мірну колбу місткістю 200 мл, промиваючи осад на фільтрі 25 мл дистильованої води, додають 25 мл HCl (1:1), розводять водою до мітки, перемішують.

Визначення цинку. Відбирають аліквоту 50 мл у конічну колбу для титрування, додають, 50 мл фториду натрію, 10 мл аскорбінової кислоти, 10 мл тіосечовини, розчин аміаку до жовтого кольору за індикатором метиловим оранжевим, 20 мл буферного розчину та 10 крапель ($\approx 0,5$ мл) розчину ксиленолового оранжевого. Титрують

розчином етилендіамінтетраацетату натрію до переходу рожевого кольору в жовтий.

Визначення суми вмісту алюмінію та цинку. У конічну колбу для титрування відбирають аліквоту 10 мл, додають, 20 мл розчину етилендіамінтетраацетату натрію (0,05 моль/л), підігрівають до кипіння, охолоджують, додають розчин аміаку до жовтого кольору за індикатором метиловим оранжевим, 50 мл дистильованої води, 20 мл буферного розчину та 10 крапель ($\approx 0,5$ мл) розчину ксиленолового оранжевого. Титрують розчином цинку до переходу жовтого кольору у рожевий.

4. Обробка результатів

Масову частку цинку в стопі розраховуємо за формулою:

$$\omega(\text{Zn}) = c(\text{ЕДТА}) \cdot M(\text{Zn}) \cdot V(\text{ЕДТА}) \cdot V_K / V_a \cdot m,$$

де $c(\text{ЕДТА})$ – концентрація розчину етилендіамінтетраацетату натрію, моль/л;

$M(\text{Zn}) = 65,39$ г/моль – молярна маса атому цинку,

$V(\text{ЕДТА})$ - об'єм розчину етилендіамінтетраацетату натрію, л, витрачений на титрування зразка, що аналізують;

V_K - об'єм колби, V_a - об'єм аліквоти, m - маса наважки зразка, г.

Масову частку алюмінію в стопі — за формулою:

$$\omega(\text{Al}) = [c(\text{ЕДТА}) \cdot V(\text{ЕДТА}) - c(\text{Zn}^{2+}) \cdot V(\text{Zn}^{2+})] \cdot M(\text{Al}) \cdot V_K / V_a \cdot m,$$

$V(\text{ЕДТА})$ - об'єм розчину етилендіамінтетраацетату натрію, л;

$c(\text{Zn}^{2+})$ – концентрація розчину цинку, моль/л;

$V(\text{Zn}^{2+})$ – об'єм розчину цинку, л, витрачений на зворотнє титрування аліквоти розчину зразка, що аналізують;

$M(\text{Al}) = 26,96$ г/моль – молярна маса атому алюмінію,

Лабораторна робота № 2.7.

Визначення загальної твердості води

Мета роботи: 1. Визначити загальну твердість водопровідної води з системи центрального водопостачання.

2. Здобути практичні навички титрування і застосування індикаторних систем в комплексонометрії.

1. Загальні відомості

Метод ґрунтується на утворенні стійких комплексів ЕДТА з іонами Ca^{2+} та Mg^{2+} при $\text{pH} \approx 10$ в присутності індикатору. Визначенню заважають: мідь, цинк, марганець, високий вміст карбонатів, біологічні компоненти. Проте, у водопровідній воді вміст цих домішок невеликий, і додаткову очистку вважаємо за непотрібну.

2. Реактиви та обладнання

Етилендіамінтетраацетат натрію, $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \approx 0,05$ моль/л, концентрацію якого точно визначено у лабораторній роботі 2.5;

Етилендіамінтетраацетат натрію, попередній розчин, розведений (вживаючи піпетку та мірну колбу) у 2 рази (цю операцію можна виконати для групи студентів);

Буферний розчин ($\text{pH} \approx 9,8$): 10 г хлориду амонію (NH_4Cl) розчиняють у дистильованій воді, додають 50 мл розчину аміаку (з масовою часткою 25%) й доводять до загального об'єму 500 мл дистильованою водою; розчин зберігають у щільно закритій скляній тарі;

Розведений буферний розчин: попередній розчин розводять у 5 разів: відбирають 20 мл розчину в мірну колбу місткістю 100 мл доводять до мітки, додаючи дистильовану воду;

Еріохром чорний (індикаторна суміш): 0,25 г індикатора змішують з 50 г сухого хлориду натрія, ретельно розтертого в ступці;

Дистильована вода;

Фільтрувальний папір;

Фарфорова ступка для розтирання;

Конічні колби місткістю 250 – 300 мл, хімічний стакан;

Бюретка місткістю 25 мл.

3. Хід роботи

У конічну колбу для титрування вміщують 100 мл води, що досліджують, (або менший точно вимірний об'єм, з тим, щоб сумарний вміст іонів кальцію та магнію не перевищував 0,25 ммоль. Додають 10 мл буферного розчину, попередньо розведеного у 5 разів (2 мл стандартного буфера), приблизно 0,1 г сухої індикаторної суміші й зразу титрують розчином ЕДТА, сильно перебовтуючи, до

зміни забарвлення до синього з зеленкуватим відтінком. Якщо на титрування витрачено більше ніж 20 мл розчину титранту, то це вказує на завеликий вміст іонів кальцію та магнію: тоді титрування повторюють, взявши менший об'єм води й розвівши його до 100 мл дистильованою водою.

4. Обробка результатів

Загальна твердість води, X , ммоль/л обчислюють за формулою

$$X = \{1000 \cdot v \cdot c\} / v_x,$$

де v – об'єм розчину ЕДТА, що витрачено на титрування, мл;

c - точна концентрація розчину титранту, моль/л;

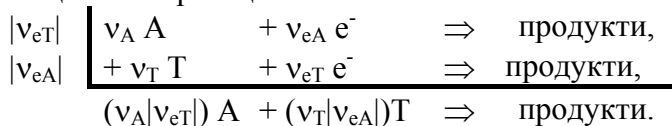
v_x - об'єм води, що взято для визначення твердості, мл.

Відносна різниця між повторними визначеннями не має перевищувати 2%.

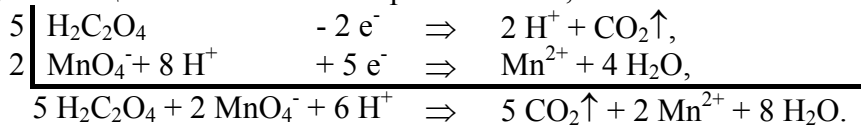
66

2.4 ОКИСНО-ВІДНОВНЕ ТИТРУВАННЯ

У окисно-відновному титруванні або аналіт A є відновлювачем (і у титруванні окиснюється), а титрант T – окиснювачем (і у титруванні відновлюється), або навпаки, аналіт A є окислювачем (отже, у титруванні відновлюється), а титрант T – відновлювачем (отже, у титруванні окислюється). Вилучаючи електрони, маємо лінійну комбінацію напівреакцій

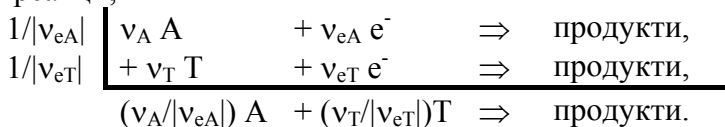


Щоб електрони вилучити, знаки стехіометричних коефіцієнтів v_{eA} та v_{eT} при електронах мають бути протилежними. Якщо, титруючи, аналіт окислюємо, то $v_{eA} < 0$, а якщо відновлюємо, то $v_{eA} > 0$. Приклад – титрування щавелевої кислоти перманганатом,

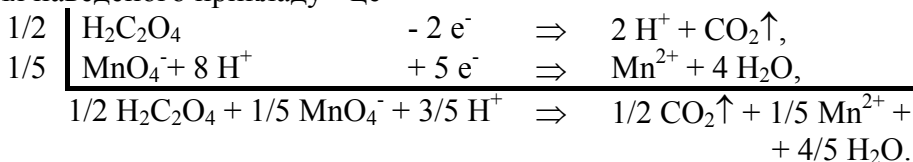


Видно, що стехіометричні коефіцієнти можуть бути досить великими. У рівняннях матеріального балансу реакцій використовуємо стехіометричні коефіцієнти: при аналіті, пов'язаний з коефіцієнтом при електроні у напівреакції для титранта, і при титранті, пов'язаний з кое-

фіцієнтом при електроні у напівреакції для аналіту. Від такої перехресної залежності можна звільнитися, якщо напівреакцію не множити на коефіцієнт з іншої напівреакції, а ділити її на коефіцієнт у тій самій напівреакції,



Для наведеного прикладу - це



67

Такий підхід зручний для сукупності методик, де застосовують один титрант. Наприклад, титруючи різні аналіти перманганатом у кислому середовищі, у розрахунках завжди концентрацію титранту множимо на $(1/5)^{-1} = 5$. Концепція еквіваленту, як зазначено для стехіометричних розрахунків у кислотно-основному титруванні, дозволяє приховувати постійно вживані коефіцієнти у стехіометричних розрахунках – включати у “молярну концентрацію еквіваленту”. У наведеному прикладі еквівалент - $\{1/5 \text{MnO}_4^-\}$, що приєднує у напівреакції $1 e^-$, його кількість речовини, молярна концентрація та молярна маса - це

$$\begin{aligned} n(1/5 \text{MnO}_4^-) &= 5 n(\text{MnO}_4^-), \quad c(1/5 \text{MnO}_4^-) = 5 c(\text{MnO}_4^-), \\ M(1/5 \text{MnO}_4^-) &= (1/5) M(\text{MnO}_4^-). \end{aligned}$$

Відповідно, для аналіту еквівалент – це $\{1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\}$, а пов’язані з ним величини -

$$\begin{aligned} n(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) &= 2 n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4), \quad c(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 2 c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4), \\ M(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) &= (1/2) M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4). \end{aligned}$$

Отже, еквіваленти - це $\{(v_T/|v_{eT}|)T\}$ та $\{(v_A/|v_{eA}|)A\}$, що в напівреакціях приєднують або втрачають $1 e^-$, і з ними пов’язані

$$\begin{aligned} n((v_T/|v_{eT}|)T) &= (v_T/|v_{eT}|) n(T), \quad c((v_T/|v_{eT}|)T) = (v_T/|v_{eT}|) c(T), \\ M((v_T/|v_{eT}|)T) &= (|v_{eT}|/v_T) M(T), \quad n((v_A/|v_{eA}|)A) = (v_A/|v_{eA}|) n(A), \\ c((v_A/|v_{eA}|)A) &= (v_A/|v_{eA}|) c(A), \quad M((v_A/|v_{eA}|)A) = (|v_{eA}|/v_A) M(A). \end{aligned}$$

Обговорюючи розрахунки для різних аналітів, досить, спираючись тільки на напівреакції для них, визначити відповідні еквіваленти, а для титранту з відомою молярною концентрацією еквіваленту навіть не записувати напівреакції. Це не лінощі з боку студента, а раціональне використання інформації. Звичайно, для окислювально-відновлювального титрування можна і не вживати еквівалентів. Але складність коефіцієнтів і повторюваність їх для титрування різних аналітів сприяла поширенню концепції еквівалентів аж до надмірного захоплення нею і у інших видах титрування, там, де вона незручна.

Залежно від титранту розрізняють: перманганатометрію (KMnO_4), іодометрію (I_2 , та $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), дихроматометрію ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), броматометрію (KBrO_3), цериметрію ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$) та інші.

68

Лабораторна робота № 2.8

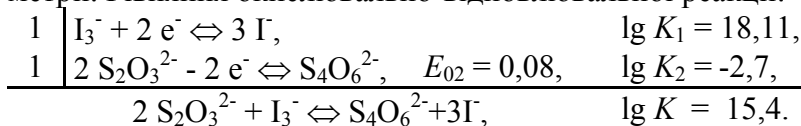
СТАНДАРТИЗАЦІЯ РОЗЧИНУ ТІОСУЛЬФАТУ

Мета роботи: 1. Уточнити концентрацію розчину тіосульфату натрію.

2. Здобути практичні навички титрування.
3. Засвоїти методи роботи з розчинами іоду.

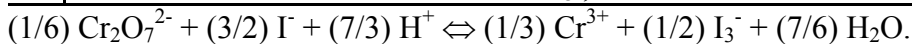
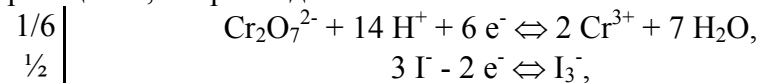
1. Загальні відомості

Розчин тіосульфату натрію застосовують як титрант в іодометрії. Рівняння окислювально-відновлювальної реакції:



Еквівалентами є $\{(1/2) \text{I}_3^-\}$ та $\{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}\}$, що відповідають $\pm e^-$ у напівреакціях, переходячи до лінійної комбінації помножених на $(1/2)$.

Як зразкові речовини застосовують $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KIO_3 , KBrO_3 , I_2 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ та інші. Їх переводять стехіометрично у I_3^- відповідними реакціями, наприклад:



Тут еквівалентом є $\{(1/6) \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}\}$. Зразкова речовина I_2 утворює комплекс з іодидом,



і, оскільки при титруванні тіосульфату еквівалентом є $\{(1/2) I_3^-\}$, то еквівалентом є і відповідна $\{(1/2) I_2\}$.

В цій роботі стандартизують розчин тіосульфату за наважками: (1) кристалічного іоду, розчиненими у насичених водяних розчинах KI; (2) дихромату калію, що, взаємодіючи з розчином KI, взятим у надлишку, утворює стехіометричну кількість іоду.

А. Стандартизація за наважками кристалічного іоду

2А. Реактиви та обладнання:

Тіосульфат натрію, розчин $c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) \approx 0,1$ моль/л у свіжопротип'яченій дистильованій воді (зберігається триваліше, якщо до ньо-

69

го додати Na_2CO_3 (масова концентрація $0,1$ г/дм³) та антисептик (наприклад HgI_2 , 10 мг/дм³); розчин захищають від атмосферного CO_2 ;
Іод кристалічний;

Іодид калію кристалічний;

Розчин крохмалю з масовою часткою $\omega \approx 0,5\%$;

Дистильована вода;

Конічні колби з притертими пробками, місткістю $250-500$ мл;

Терези аналітичні;

Терези технохімічні;

Штатив, муфта, лапки;

Бюретка місткістю 25 мл;

Бюкси місткістю $5-10$ мл;

Пробірки з ніжками, шпателі.

3А. Хід роботи

В бюкс вносимо приблизно $2,5$ г KI (у нашій практиці масу вимірюємо за об'ємом - позначкою на пробірці), додаємо $0,5$ мл дистильованої води і на 20 хв залишаємо відкритим у ваговій кімнаті, щоб дещо вирівняти температуру. Бюретку для титрування заповнюємо розчином тіосульфату натрію. Закриваємо бюкс з KI кришкою і зважуємо на аналітичних терезах.

На технохімічних терезах в пробірці з ніжками ("собачці") зважуємо кристалічний іод так, щоб на титрування наважки пішло близько 20 мл розчину тіосульфату, що стандартизують. Наважку переносимо у бюкс, закриваємо кришкою, зважуємо на аналітичних

терезах і (за різницею мас бюксу після і до внесення іоду) визначаємо масу іоду. Бюкс з KI і I₂ переносимо в лабораторію.

В конічну колбу для титрування вносимо близько 1 г KI, приливаємо 100 мл дистильованої води, розмішуємо, відкриваємо бюкс і зразу ж опускаємо його у розчин - обережно по стінці нахиленої колби. Туди ж опускаємо і кришку бюксу. Колбу закриваємо пробкою і легким погойдуванням перемішуємо, поки іод не розчиниться і забарвлення розчину не стане рівномірним.

Титруємо розчином тіосульфату, обережно перемішуючи. Коли забарвлення розчину послабне до солом'яно-жовтого, приливаємо 5 мл розчину крохмалю і закінчуємо титрування, коли зникне синій

70

колір клатратної сполуки іоду з крохмалем.

Результати титрування заносимо до таблиці.

Кожний виконавець веде 2 паралельних досліди.

№ бюксу	Маса бюксу з розчином KI, m _{1i} , г	Маса бюксу з наважкою іоду, m _{2i} , г	Маса наважки іоду m _{3i} , г	Об'єм розчину тіосульфату, V, л	Концентрація розчину тіосульфату C, моль/л
1					
2					

4А. Обробка результатів

Концентрацію розчину тіосульфату натрію розраховуємо за формулою

$$c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = m_3 / \{M((1/2)\text{I}_2) \cdot v\}.$$

Об'єднані результати кількох виконавців обробляємо статистично.

Б. Стандартизація за наважками дихромату калію

2Б. Реактиви та обладнання:

Тіосульфат натрію, розчин c(Na₂S₂O₃·5H₂O) ≈ 0,1 моль/л, як у пункті 2А;

Дихромат калію, кристалічний;

Іодид калію;

Сірчана кислота, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 1,0$ моль/л;
 Розчин крохмалю з масовою часткою $\omega \approx 0,5\%$;
 Дистильована вода;
 Конічні колби для титрування з притертими пробками місткістю 250-500мл;
 Терези аналітичні;
 Терези технохімічні;
 Штатив, муфта, лапки;
 Бюретка місткістю 25 мл;
 Пробірки з ніжками, шпателі.

71

ЗБ. Хід роботи

На технохімічних терезах в пробірці з ніжками зважуємо $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (наважку обчислити до початку роботи! На титрування I_3^- , що утвориться з наважки за наведеною вище реакцією, має піти близько 20 мл розчину тіосульфату, що стандартизують). Пробірку з наважкою зважуємо на аналітичних терезах, переводимо у конус для титрування і повторно зважуємо пробірку з рештками дихромату (відтарюємо). Колбу з дихроматом переносимо у лабораторію. В іншій конічній колбі змішуємо 10 мл H_2SO_4 і близько 1г KI. Якщо цей розчин пожовтів або набув бурого відтінку (може виділитись іод, якщо в реактивах присутні окислювачі), то обережно по краплях додаємо розчин тіосульфату до знебарвлення. Знебарвлений розчин переливаємо у колбу для титрування. Її закриваємо пробкою і перемішуємо до рівномірного забарвлення розчину. Додаємо 200 мл дистильованої води і через 5 хв титруємо розчином тіосульфату. Коли розчин набуде жовто-зеленого забарвлення, приливаємо 5 мл розчину крохмалю і титруємо до зеленого забарвлення розчину (зумовленого іонами Cr^{3+} ; поява синього відтінку після зеленого свідчить про перетитрування - результат вважаємо хибним).

Результати титрування заносимо до таблиці.

Кожний виконавець веде 2 паралельних досліди.

№ дослід у	Маса пробірки з $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, m_{1i} , г	Маса порожньої пробірки, m_{2i} , г	Маса наважки $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ M_{3i} , г	Об'єм розчину тіосульфату, V , л	Концентрація розчину тіосульфату c , моль/л

1					
2					

4Б. Обробка результатів

Концентрацію розчину тіосульфату натрію розраховуємо за формулою:

$$c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = m_3 / \{M((1/6)\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V\},$$

де $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ – концентрація розчину тіосульфату, моль/л;

$m_3 = m_1 - m_2$ - маса наважки $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, г;

72

$M((1/6)\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 49,031$ г/моль – молярна маса еквіваленту дихромату калію;

V - об'єм розчину тіосульфату, л, витрачений на титрування наважки.

Об'єднані результати кількох виконавців обробляємо статистично.

Лабораторна робота № 2.9

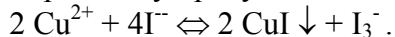
Іодометричне визначення міді

Мета роботи: 1. Визначити масову частку міді у алюмінієвому стопі.

2. Здобути практичні навички титрування.
3. Засвоїти методи роботи з розчинами іоду.

1. Загальні відомості

Основа методики — реакція у присутності надлишку KI ,



Іод, що виділився, титруємо розчином тіосульфату.

2. Реактиви та обладнання:

Тіосульфат натрію, розчин $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \approx 0,1$ моль/л,

Іодид калію, KI ;

Гідроксид натрію, NaOH , розчин з масовою часткою $\omega \approx 5\%$;

Азотна кислота, HNO_3 , розведена (1:1);

Хлороводнева кислота, розведена (1:1);

Дигідрофосфат калію, KH_2PO_4 , $c = 1$ моль/л

Розчин крохмалю з масовою часткою $\omega \approx 0,5\%$;

Дистильована вода;

Конічні колби, термостійкі, для титрування з притертими пробками
місткістю 250-500мл;
Терези аналітичні;
Терези технохімічні;
Штатив, муфта, лапки;
Бюретка місткістю 25 мл;
Пробірки з ніжками, шпателі.

73

3. Хід роботи

Наважку алюмінієвого стопу, що містить близько 0,1 г міді, переводимо у конус, розчиняють в 20 мл розчину NaOH. Губчаста маса міді залишається нерозчинною. По закінченню реакції у конус додаємо 50 дистильованої води, перемішуємо і відфільтровуємо мідь через паперовий фільтр (рекомендуємо використати лійку Бюхнера). Осад міді з фільтром переносимо у конус для титрування і розчиняємо в 20 мл HNO₃. Осад розчиняється і у HCl (6 моль/л) при нагріванні, якщо додавати по краплях (15-20 крапель) розчин H₂O₂. Додаємо 50 мл дистильованої води і кип'ятимо, щоб вилучити оксиди азоту (або Cl₂ і H₂O₂). Охолоджуємо до кімнатної температури, додаємо 10 мл розчину KН₂РO₄ і близько 1 г KI. Колбу закриваємо пробкою і перемішуємо, поки забарвлення розчину не стане рівномірним. Титруємо розчином тіосульфату. Забарвлення послаблюється до солом'яно-жовтого, тоді приливаємо 5 мл розчину крохмалю і закінчуємо титрування, коли зникне синій колір клатратної сполуки іоду з крохмалем.

4. Обробка результатів

Масову частку міді в стопі розраховуємо за формулою:

$$\omega(\text{Cu}) = c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot V_x \cdot M(\text{Cu}) / m,$$

де $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ – концентрація розчину тіосульфату, моль/л;

$M(\text{Cu}) = 63,55$ г/моль – молярна маса атому міді,

V_x - об'єм розчину тіосульфату, л, витрачений на титрування зразка, що аналізують;

m – маса наважки зразка, г.

Результати, що одержано кількома виконавцями в однакових умовах, обробляємо статистично.

Лабораторна робота № 2.10

Визначення аскорбінової кислоти у фруктових соках

Мета роботи

1. Визначити концентрацію аскорбінової кислоти в розчині або у зразку фруктового соку.

74

2. Здобути практичні навички титрування.

3. Освоїти методи роботи з розчинами йоду.

1. Загальні відомості

Аскорбінову кислоти визначають зворотнім іодометричним титруванням. До розчину аналіту додають відому кількість йоду у розчині йодиду калію, у надлишку за реакцією



Надлишок, що непрореагував, титрують розчином тіосульфату натрію. Орієнтовна концентрація аскорбінової кислоти у фруктових соках — 0,25 - 1,0 г/л.

Визначити, що відповідає еквівалентові аскорбінової кислоти, можна і не розбиваючи реакцію на напівреакції (зі стехіометричними коефіцієнтами при електронах). Досить відзначити, що 1 іонові I_3^- відповідає 1 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, отже, еквівалентові $\{(1/2) \text{I}_3^-\}$ має відповідати $\{(1/2) \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6\}$, а це і є еквівалентом аскорбінової кислоти.

2. Реактиви та обладнання:

Тіосульфат натрію, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \approx 0,02$ моль/л (розчин готують в свіжопротип'яченій дистильованій воді, розводячи стандартизований у роботі 2.8 розчин відповідними піпеткою та мірною колбою; знаючи місткість використаного посуду і концентрацію вихідного розчину, обчислюють точну концентрацію розчину, вживаного тут; розчин зберігають протягом тижня у пляшках, захищених від CO_2);

Йод, розчин $c(\text{I}_2) = 0,01$ моль/л у розчині $c(\text{KI}) = 0,1$ моль/л;

Сірчана кислота, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 6$ моль/л;

Розчин крохмалю з масовою часткою $\omega \approx 0,5\%$;

Дистильована вода;

Конічні колби для титрування з притертими пробками місткістю 250-500 мл;

Піпетка Мора місткістю 5мл, 20 або 25 мл;

Піпетка градуйована місткістю 5 мл;

Штатив, муфта, лапки;
Бюретка місткістю 25 мл;
Пробірки з ніжками, шпатель.

3. Хід роботи

В колбу для титрування послідовно вносять близько 25 мл дистильованої води і аліквоту фруктового соку або зразка розчину для аналізу, що містить близько 20-30 мг аскорбінової кислоти, 4 мл розчину сірчаної кислоти, 20 мл розчину йоду. Колбу закривають пробкою, перемішують. Через 5 хв надлишок йоду титрують розчином тіосульфату. Коли розчин досягне солом'яно-жовтого забарвлення приливають 5 мл розчину крохмалю, і титрують до зникнення синього кольору (кінцева точка).

Кожний виконавець здійснює 2 два паралельних титрування і контрольний дослід, у якому не вносять аліквоти зразка фруктового соку.

4. Обробка результатів

Масову концентрацію розчину аскорбінової кислоти, г/л, розраховують за формулою:

$$w(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot M((1/2) \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) \cdot \{(V_{\text{r}} - V_{\text{x}}) / V_{\text{п}}\},$$

$M((1/2) \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 88,06$ г/моль – молярна маса еквіваленту аскорбінової кислоти,

V_{x} , V_{r} - об'єми розчину тіосульфату, витрачені відповідно на титрування зразка, що аналізують, і у контрольному досліді;

$V_{\text{п}}$ - об'єм розчину зразка, що взято для титрування.

Результати кількох виконавців, здобуті в однакових умовах, обробляють статистично.

75, 76

3. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

В основі електрохімічних методів лежать процеси на електродах або в міжелектродному просторі при виникненні потенціалу або при пропусканні електричного струму через розчин. Електродний процес - гетерогенна реакція, у якій заряджена частинка (електрон, іон) переноситься через межу розподілу фаз (електрод-розчин).

У потенціометричному методі аналізу вимірюють рівноважні електродні потенціали (при такий електрохімічній рівновазі електричний струм через межу розподілу фаз не проходить). У електрохімічній

комірці розрізняємо два напівелементи: індикаторний електрод та електрод порівняння. Часто їх електродні розчини різного складу відокремлюють виразною границею - "сольовим містком" або мембраною. У вольтамперометричному методі вимірюють залежність величини сабо струму від прикладеної напруги (електродного потенціалу). У електрогравіметричному методі компонент кількісно переводять у окрему фазу (реакціями електролізу) і визначають його масу. У кулонометричному методі вимірюють кількості електрики, що витрачається у електрохімічній реакції. У кондуктометричному методі вимірюють електричний опір розчину.

3.1 Потенціометричний метод

Потенціометричні методи підрозділяють на:

- пряму потенціометрію (іонометрію),
- потенціометричне титрування.

Основою іонометрії є рівняння Нернста для напівреакції,



де O_x та Red – окислена та відновлена форма реагента, v - відповідні стехіометричні коефіцієнти. Потенціал електроду, E , пов'язано з активністю електронів,

$$\lg a_e = - \theta E, \quad \theta = \{(RT)/(F \ln 10)\},$$

де θ - так звана стала Нернста, R – газова постійна, T – абсолютна температура, F – постійна Фарадея. При стандартній температурі 25°C ($278,15\text{ K}$) стала Нернста $\theta = 0,0591\text{ V}^{-1}$. У законі дії мас (ЗДМ)

77

для рівноваги напівреакції

$$\lg K = v_e E^\ominus / \theta,$$

де E^\ominus - стандартний потенціал напівреакції. Звичайно, якщо всі стехіометричні коефіцієнти поділити на v_e (записати рівняння напівреакції взаємного перетворення еквівалентів O_x та Red), то множник v_e у виразі для константи рівноваги не з'явиться. Інакше кажучи, E^\ominus пропорційні логарифмам констант напівреакцій для еквівалентів, тому про напрямок реакції – лінійної комбінації напівреакцій – часто судять, порівнюючи стандартні потенціали, хоч для точніших висновків не завадило б звертати увагу і на всі стехіометричні коефіцієнти та

концентрації. Якщо у ЗДМ (в логарифмічній формі) підставити вирази $\lg a_e$ та $\lg K$ через потенціали, матимемо рівняння Нернста,

$$E = E^\ominus - (\theta/v_e) \{ - (v_{\text{Red}}) \lg (a_{\text{Red}}) + (v_{\text{Ox}}) \lg (a_{\text{Ox}}) + \sum v_{\text{прод}} \lg a_{\text{прод}} \} = \\ = E^\ominus - (\theta/v_e) \{ - (v_{\text{Red}}) \lg (\gamma_{\text{Red}} [\text{Red}]) + (v_{\text{Ox}}) \lg (\gamma_{\text{Ox}} [\text{Ox}]) + \\ + \sum v_{\text{прод}} \lg \gamma_{\text{прод}} [\text{прод}] \}.$$

Звичайно, якщо якийсь з реагентів – у окремій індивідуальній фазі, то, за часто вживаною умовою, його активність дорівнює 1, і її опускаємо і у ЗДМ, і в рівнянні Нернста.

Іон-селективні електроди відрізняються видом носіїв електричного струму, що проходять через їх поверхню. Це можуть бути або електрони, або певного виду іони. Електроди з електронною провідністю використовують, щоб вимірювати окислювальний потенціал системи. Найпростіше використати електрод з інертного (благородного) металу, такого як платина. Іонна провідність властива мембранним електродам, які широко застосовують у іонометрії. Їх високу селективність зумовлено тим, що перспективні для потенціометрії мембрани проникливі для невеликого числа різновидів іонів. Розрізняють два типи мембранних електродів: з твердими та з рідкими мембранами (рис. 3.1). Твердомембранні бувають гомогенні (кристалічні, з активною речовиною - моно- і полікристалами) і гетерогенні (з активною речовиною, що розподілена у інертному носіїві).

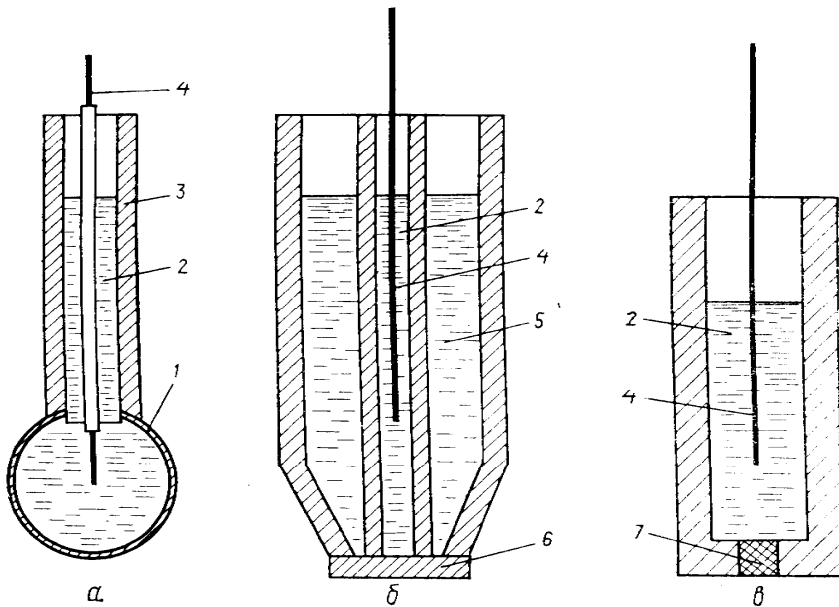


Рис. 3.1

Схеми скляного електроду (а), та іонселективних електродів з рідкою (б) та твердою мембраною(в).

1-скляна мембрана, 2-внутрішній розчин, 3-скляна трубка, 4-внутрішній електрод, 5-рідкий іонообмінник, 6-мембрана, насичена рідким іонообмінником, 7-гомогенна або гетерогенна тверда мембрана.

Електроди з рідкою мембраною містять розчин електродно-активної речовини, що відокремлений від водяного розчину напівпроникливою мембраною.

Серед іон-селективних електродів виділимо як найважливіші: скляні (H^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Tl^+ , Li^+ , Cs^+ ,...), твердопембранні (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , S^{2-} , Ag^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} ,...), рідкомембранні (Ca^{2+} , NO_3^- , CO_3^{2-} , поверхнево-активні речовини...), газочутливі (NH_3 , CO_2 , SO_2 , H_2S), біоспецифічні (ферментні, імуноферментні, бактеріальні, мікробні).

Титруючи потенціометрично, реєструють зміну потенціалу в залежності від кількості титранту. Оскільки у околі точки стехіометрії буферність мала, то е.р.с. комірки різко змінюється зі зміною

кількості титранту. На кривій титрування у координатах об'єм розчину титранту - е.р.с. спостерігаємо “стрибок”, з найкрутішою частиною якого ототожнюємо кінцеву точку титрування. Переваги потенціометричного титрування в порівнянні з титруванням з індикатором полягають у можливості точніше зафіксувати стехіометричну точку, можливості титрувати мутні і забарвлені розчини. Використовуючи математичні методи, можна визначати координату точки стехіометрії за інформацією з широкого відтинку значень змінної – витрати титранту. В методах кислотно-основного титрування застосовують як індикаторний електрод, оборотний відносно іонів H^+ , найбільш поширено – скляний. У окислювально-відновному титруванні звичайно вживають платиновий електрод. У комплексонометричному та осаджувальному титруванні індикаторний електрод має бути селективним відносно одного з іонів, що беруть участь в реакції.

Лабораторна робота № 3.1

Вимірювання рН водяних розчинів методом іонометрії

Мета роботи:

1. Освоїти принципи і техніку прямих потенціометричних визначень та роботу зі скляним електродом.
2. Проградувати комірку зі скляним електродом. Визначити рН води, біологічних або хімічних розчинів.

1. Загальні відомості

Е.р.с. (E) ланцюга, що містить скляний електрод та електрод порівняння, дорівнює:

$$E_i = E^\ominus - \theta \cdot \text{pH}, \quad (1)$$

2. Реактиви та обладнання

Терези лабораторні ВЛР-200 з відповідними гирями;

Іономір ЕВ-74 або рН-метр;

Електрод хлорсрібний ЭВЛ-1М4 та електрод скляний ЭСЛ-63;

Стаканчик місткістю 50 мл;

Колба місткістю 50 або 100 мл;

Стандарт-титри для виготовлення зразкових буферних розчинів для рН – метрії;

Хлорид калію, хч, насичений розчин.

Кислота соляна, хч, розчин з молярною концентрацією 0,1 моль/дм³.

Гідрофталат калію, чда.

Тетраборат натрію, хч.

Дигідрофосфат калію, хч.

Гідрофосфат натрію, чда.

Тетраоксалат калію, хч.

Вода дистильована.

3. Підготовчі операції і порядок вимірювань

3.1.1. Приготування стандартних буферних розчинів

Стандартні буферні розчини рекомендують готувати із стандарт-титрів. В разі їх відсутності їх можна готувати з реактивів.

Розчин тетраоксалату калію, рН = 1,68, з концентрацією 0,05 моль/дм³ ($12,7 \pm 0,02$ г $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в 1 дм³ розчину при 20°C).

Розчин гідрофталату калію, рН = 4,01, з концентрацією 0,05 моль/дм³ ($10,21 \pm 0,02$ г $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ в 1 дм³ розчину при 20°C).

Розчин дигідрофосфату калію, рН = 6,86, з концентрацією 0,025 моль/дм³, та гідрофосфату натрію, з концентрацією 0,025 моль/дм³ ($3,40 \pm 0,01$ г KH_2PO_4 та $3,55 \pm 0,01$ г Na_2HPO_4 в 1 дм³ розчину при 20°C)

Розчин тетраборату натрію, рН = 9,18, з концентрацією 0,01 моль/л ($3,81 \pm 0,01$ г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, бури, в 1 дм³ розчину при 20°C)

Реагенти мають бути висушеними до постійної маси при таких умовах: тетраоксалат калію при $57 \pm 2^\circ\text{C}$, гідрофталат калію та дигідрофосфат калію - при $110 \pm 5^\circ\text{C}$, гідрофосфат натрію при $120 \pm 5^\circ\text{C}$. Буру витримують до постійної маси при кімнатній температурі в ексикаторі над сумішшю вогкого хлориду натрію і цукру.

Всі солі мають бути спеціальної кваліфікації «для рН-метрії» або реактивами марки "хч", що не забруднені при збереженні.

Готуючи буферні розчини фосфатів (рН = 6,86) та бури (рН = 9,18) використовують звільнену від вуглекислоти дистильовану воду. Зберігати буферні розчини рекомендують у герметичній скляно-му або поліетиленовому посуді. Термін зберігання фосфатного буферного розчину - 2 міс, решти - 3 міс.

3.2 Порядок вимірювань

Схему приладу наведено на рис.3.2. Вимірюють в режимі ЕРС (“mV”) і вузькому піддіпазоні (“-1—4”).

а) Робочі частини електродів сполоскують дистильованою водою. Краплі води з електродів обережно усувають (без тертя) клаптиком фільтрувального паперу.

б) Електроди занурюють в невелику порцію розчину, що аналізують, виливають її. Для вимірювань заливають свіжу дозу розчину, що має повністю покривати сферичну скляну мембрану (40-60 мл).

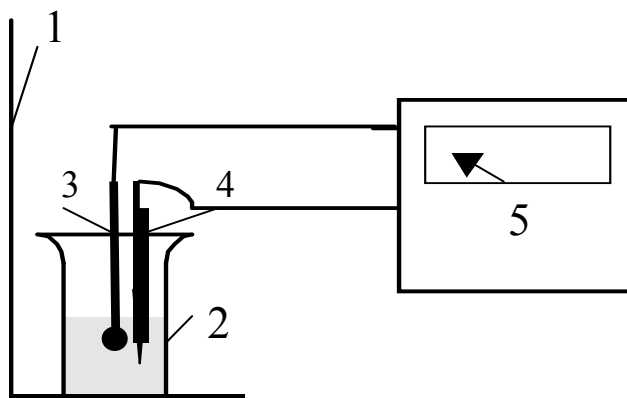


Рис. 3.2

1 - штатив, 2 – стакан з розчином, 3 – скляний електрод, 4 - електрод порівняння, 5 - іонемір

82

Робочі частини електродів не повинні торкатись один одного, стінок і дна стакану.

4. Хід роботи

4.1 Градуують, використовуючи стандартні буферні розчини рН. Результати вимірювань заносять до таблиці

рН буферного розчину pH_s	1,68	4,01	6,86	9,18
-----------------------------	------	------	------	------

E_i				
-------	--	--	--	--

Параметри E^\ominus і θ розраховують за методом найменших квадратів. Вимірюючи лише за двома стандартними буферними розчинами, параметри розраховують за формулами:

$$\theta = (E_2 - E_1) / (\text{pH}_{s1} - \text{pH}_{s2}), \quad E^\ominus = E_1 + \theta \text{pH}_{s1}.$$

4.2. Щоб визначити рН в розчині, вимірюють ЕРС (E_i) у відповідності з вищевказаними вимогами (3.2). рН в розчині розраховують з рівняння

$$\text{pH} = (E^\ominus - E_i) / \theta.$$

Лабораторна робота № 3.2

Визначення фторидів у зубній пасті методом іонетрії

Мета роботи:

1. Освоїти принципи і техніку прямих потенціометричних визначень;
2. Визначити місткість вільного іону F^- у зубній пасті.

1. Загальні відомості

Визначення ґрунтується на вимірюванні е.р.с. комірки, що містить фторидселективний електрода (ФСЕ) та електрод порівняння, з попередньою побудовою градууювальної залежності.

Фторидселективний електрод має кристалічну мембрану з фториду лантану LaF_3 з доданком європію. Іонну провідність мембрани обумовлено рухомістю іонів фториду в кристалічній ґратці LaF_3 . У корпус електрода вміщено розчин фторида натрію та хлориду калію. У розчин занурено хлоридсрібний електрод. Оскільки

концентрації внутрішнього розчину з фіксовано, то потенціали хлоридсрібного електрода та внутрішньої поверхні мембрани - величини сталі. На межі розділу фаз мембрани електрода та розчину, що містить фторид, виникає різниця потенціалів, пропорційна логарифмові градієнту концентрації. Зміна сумарного потенціалу F^- -СЕ пов'язана зі зміною активності іонів фториду у зовнішньому розчині. Інші іони (за винятком іонів OH^- , радіус яких близький до радіусу F^-) не здатні заміщувати фторид у кристалічній ґратці LaF_3 та не впливають на потенціал мембрани. На концентрацію іонів F^- впливають хі-

мічні перетворення, зокрема реакції з іоном водню та з іонами металів (Al^{3+} , Fe^{3+} , тощо). Тому слід регулювати рН: середовище має бути кислим, але не занадто. З КЛД видно, що рН можна знижувати до 4-5. Як середовище використовують буфер регулювання загальної іонної сили, або БРЗІС, що містить оцтову кислоту (що регулює рН), трилон-Б (демаскує іон F^-), хлорид натрію (забезпечує іонну силу).

Е.р.с. ланцюга лійноїна від логарифму концентрації іона F,

$$E_i = E^\ominus - \theta \cdot \lg [\text{F}^-], \quad (1)$$

Використовуючи FCE, необхідно, щоб E^\ominus та θ зберігались під час градування і роботи з досліджуваними розчинами. У всі розчини вводять однакові концентрації БРЗІС. Оскільки концентрація F^- іону в усіх розчинах низька (від 10^{-5} до 10^{-2} моль/л), а іонну силу стабілізовано, замість рівноважної концентрації у рівнянні (1) застосовують аналітичну, $c(\text{F}^-)$.

2. Реактиви та обладнання

1. Іономір EB-74 або рН-метр-мілівольтметр;
2. Електрод фторидселективний типу EF-N;
3. Напівелемент порівняння ЕВЛ-ІМЗ або аналогічний;
4. Магнітна мішалка;
5. Штатив для закріплення електродів;
6. Електрохімічна комірка за формою стаканчика місткістю 100-150 мл;
7. Колби мірні місткістю 100 мл;

84

3. Піпетки мірні місткістю 20, 10, 5 мл;
4. Піпетка градувальна місткістю 1 мл;
5. Промивалка;
6. Папір фільтрувальний;
11. Розчин фториду натрія, $c(\text{F}^-) = 0,01$ моль/л (вихідний);
12. Буферний розчин регулювання загальної іонної сили (БРЗІС). В 500 мл дистильованої води при постійному перемішуванні на магнітній мішалці розчиняють 58 г NaCl, додають 57 мл оцтової кислоти ($\omega = 100\%$), 200 мл розчину етилендіамінтетраацетату натрію ($c(\text{ЕДТА}) = 0,05$ моль/л) і 120 мл гідроксиду натрію ($c(\text{NaOH}) = 5$ моль/л). Розчин охолоджують до кімнатної температури і

додають розчин NaOH по краплях до рН=5,0—5,5 (контролюють рН-метром)

3. Алгоритм вимірювань

3.1. Побудова градуовальної залежності F⁻-СЕ

3.1.1. Приготування градуовальних розчинів

Послідовно розводячи вихідний розчин NaF, готують розчини з молярними концентраціями $c(\text{NaF}) = 1 \cdot 10^{-5}$, $3 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $3 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

3.1.2. Вимірювання та розрахунки

Виміряти е.р.с. у кожному розчині. Для цього 20 мл розчину вносимо піпеткою у стакан місткістю 100 або 150 мл, додаємо піпеткою 5 мл БРЗІС та обережно перемішують розчин круговими рухами. Розміщуємо стаканчик під електродами та опускаємо удержувач електродів так, щоб вони занурилися у розчин не менш ніж на 0,5 см.

Результати вимірювань оформлюємо у таблицю

№ розчину	$c(\text{NaF})$, моль/л	$\lg c(\text{F}^-)$	е.р.с., мВ

Будуємо градуовальний графік залежності Е.Р.С. від $\lg c(\text{F}^-)$. Визначаємо відтинок лінійності градуовальної характеристики. У

85

цьому діапазоні методом найменших квадратів розраховуємо параметри E^{\ominus} та θ градуовальної функції (1).

2.2. Визначення вмісту фториду

Точну наважку близько 1 г зубної пасти скаламучуємо у 100 мл дистильованої води у мірній колбі. Нерозчинену частину пасти відокремлюємо центрифугуванням. Відміряють піпеткою 20 мл досліджуваного розчину в стаканчик місткістю 100 або 150 мл, додають піпеткою БРЗІС. Перемішують розчин на магнітній мішалці та залишають на 20 хв, щоб завершити демаскування. Вимірюють е.р.с. (E) при ввімкненій магнітній мішалці.

Молярну концентрацію фториду визначаємо за градуовальною залежністю (1) і перераховуємо на масову частку F⁻ у пасті.

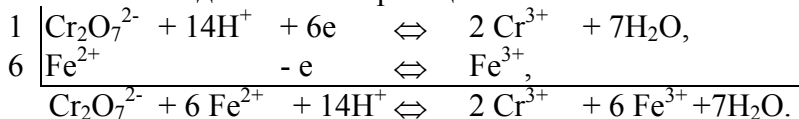
Лабораторна робота № 3.3

Біхроматометричне визначення заліза в окалині, продуктах корозії та інших матеріалах

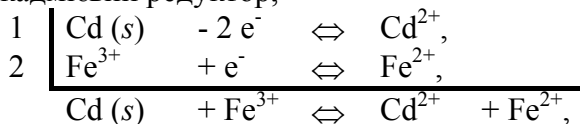
- Мета роботи: 1. Освоїти метод потенціометричного титрування з використанням платинового електроду.
 2. Ознайомитися з роботою редуктора.
 3. Визначити масову частку заліза як основного компонента в зразку.

1. Загальні відомості

В основі методики лежить реакція



Щоб перевести залізо у Fe^{2+} , розчин зразку попередньо пропускають через кадмієвий редуктор,



При відповідній пробопідготовці за методикою визначають масові частки заліза в ступенях окислення II і III. Без відновлення на

редукторі визначають тільки Fe(II) , а після відновлення – загальну кількість заліза.

2. Реактиви та обладнання:

- Біхромат калію, розчин $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/60$ моль/л; готують розчиненням наважки $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ попередньо висушеної при 150°C ;
- Хлорводнева кислота, концентрована і з $c(\text{HCl}) = 1$ моль/л;
- Пероксид водню, з масовою часткою $\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$;
- Кадмієвий редуктор (зберігають заповненим дистильованою водою);
- Терези аналітичні (типу ВЛР-200);
- Іономір, типу ЕВ-74, з індикаторним Pt електродом і хлоридсрібним електродом порівняння;
- Магнітна мішалка;
- Бюретка;
- Стакани місткістю 100-150 мл;

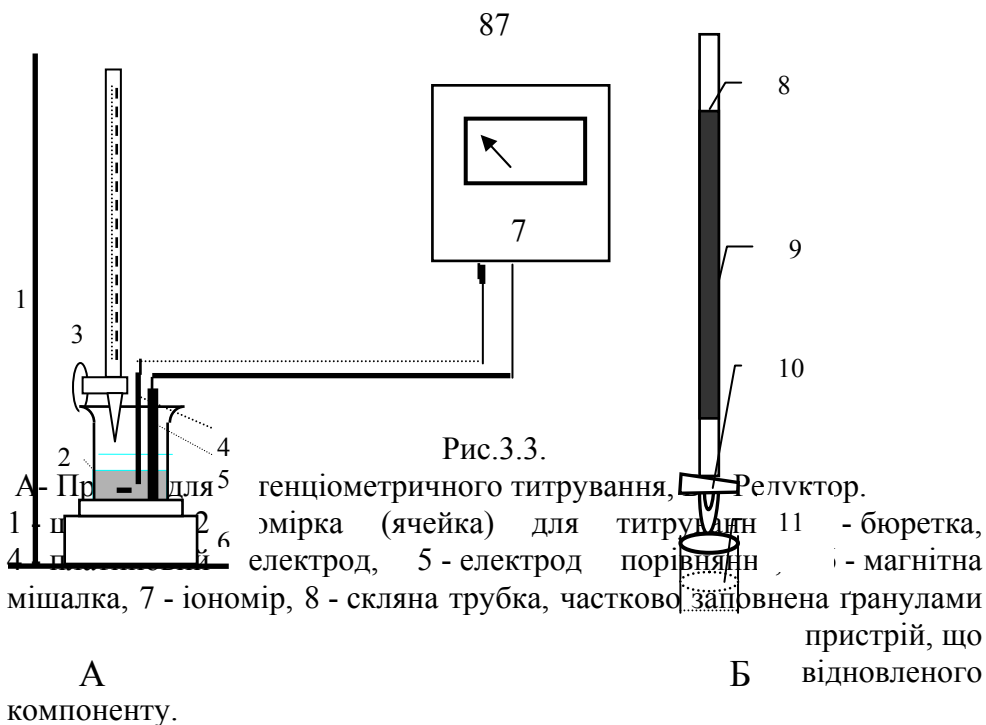
Шпателі, скляні палички.

3. Хід роботи

Наважку зразку (m_0), що містить близько 0,1 г заліза, розчиняють при нагріванні у 20 мл концентрованої хлорводневої кислоти.

Якщо розчинення неповне, додають по краплях пероксид водню. Додають 20 мл дистильованої води, кип'ячать протягом 3-5 хв, охолоджують і додають дистильовану воду до об'єму близько 50 мл.

Розчин пропускають через редуктор зі швидкістю 2 мл/хв, редуктор промивають 10-15 мл розчину HCl ($c = 1$ моль/л). Розчини об'єднують, переводять в електрохімічну комірку і титрують розчином біхромату калію, реєструючи об'єм титранту і е.р.с. Першу пробу зразку титрують грубо, порціями титранту по 1 мл. Перед другою, повторною пробою розраховують орієнтовне значення об'єму титранту, щоб потім, титруючи, в межах стрибка потенціалу додавати титрант порціями по 2-3 краплі. Після стрибка продовжують титрувати, до надлишку титранту в 15-20%. Схему приладу та конструкцію редуктора наведено на рис. 3.3.



4. Обробка результатів

Використовуючи експериментальні дані залежності ЕРС від об'єму титранту, будують криву титрування, загальний вид якої наведено на рис.3.4. Іон діхромату – у рівновазі з іоном гідрохромату,
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow 2 \text{HCrO}_4^-$, $\lg K = 1,53$ [$I = 0$], 1,97 [1,0], 2,17[3,0].
До точки стехіометрії концентрація $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ мізерна порівняно з

88

Рис. 3.4

$[\text{HCrO}_4^-]$. Враховуючи, що окислювачем є переважно мономер HCrO_4^- , у напівреакції відновлення якого бере участь (лише) 3 електрони, розраховують потенціал в стехіометричній точці (E_S) і відповідний об'єм титранту (v_S), $E_S = (3 E_1 + E_2) / (3 + 1)$.

Масову частку заліза в зразку розраховують за рівнянням

$$\omega = v_S \cdot c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M(\text{Fe}) / m_0$$

де $M(\text{Fe}) = 55,847$ г/моль – молярна маса заліза.

Література

1. Кольтгоф И.М., Сендел Е.Б. Количественный анализ– М.-Л., Госхимиздат, 1948-824с.
2. Г.А. Лайтинен Химический анализ. Пер. с англ. – М.: Химия, 1966—656с.
3. Г. Шарло Методы аналитической химии— М.-Л.: Химия, 1965—976с.

4. Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюнш. Комплексные соединения в аналитической химии — М.: Мир, 1975—532с.

5. Г. Шварценбах, Г. Флашка. Комплексонометрическое титрование— М.: Химия, 1970—360с.

4. ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

4.1 Атомно-емісійний метод аналізу

Лабораторна робота № 4.1

Визначення калію та натрію в мінеральних водах методом полум'яно-емісійної спектрометрії

Мета роботи: 1. Визначити масову частку лужних металів в мінеральній воді.

6. Здобути практичні навички аналізу з використанням полум'яного аналізатора рідин.

1. Загальні відомості

Властивістю, що вимірюють у метод полум'яної спектрометрії, є інтенсивність випромінювання світла у атомізованих хімічних елементів, збуджених у полум'ї. Розчин, що аналізують, стиснутим повітрям через розпилювач подають як аерозоль у полум'я пальника. В залежності від складу горючої суміші температуру полум'я досягає 1800 - 3100°C. При такій температурі молекули термічно дисоціюють на вільні атоми, що збуджуються і випромінюють світло. Випромінювання виділяють оптичним фільтром або монохроматором і спрямовують на фотоелемент або фотоелектронний помножувач, що перетворює світловий сигнал в електричний. Фотострум підсилюють і вимірюють гальванометром або реєструють самописцем. Величина фотоструму пропорційна інтенсивності випромінювання досліджуваного елемента, а отже, його концентрації в розчині.

2. Стандартні розчини

Їх готують з препаратів кваліфікації “хімічно чистий” (хч) або “чистий для аналізу” (чда).

Розчин А (з масовою концентрацією калію 0,5 г/л): наважку хлориду калію масою $(0,93355 \pm 0,0002)$ г розчиняють у мірній колбі місткістю 1 л, доводять дистильованою водою до мітки і перемішують.

Розчин А (з масовою концентрацією натрію 0,5 г/л): наважку хлориду натрію масою $(1,2708 \pm 0,0002)$ г розчиняють у мірній колбі місткістю 1 л, доводять дистильованою водою до мітки і перемішують.

Спектроскопічний буфер для визначення калію: готують насичений розчин, додаючи у зазначеному порядку CaCl_2 , NaCl і MgCl_2 .

Спектроскопічний буфер для визначення натрію. Готують насичений розчин суміші солей, розчиняючи їх у такій послідовності: CaCl_2 , KCl , MgCl_2 .

3. Підготовка полум'яного фотометра до роботи Градування.

- 3.1 Підготувати комплект стандартних і робочих розчинів для виконання даної роботи.
- 3.2 Ввімкнути компресор і встановити тиск 0,6-0,8 атм. Потім ввімкнути горючий газ і відрегулювати тиск повітря, яке визначається висотою чіткого внутрішнього конуса полум'я синьо-зеленого кольору.
- 3.3. Встановити світлофільтр, що виділяє випромінювання досліджуваного елемента (Na або K).
- 3.4. Прогріти прилад протягом 30 хв.
- 3.5. Розпилюючи дистильовану воду, встановити стрілку амперметра на нуль шкали.
- 3.6. Розпилюючи стандартний розчин з максимальною концентрацією елемента, встановити стрілку приладу ручкою "Чутливість" на поділку "100". Вдруге перевірити нульове положення і максимальний відлік приладу і, якщо треба, відкорегувати реєструючий пристрій.

Розчини для градування приладу: в мірні колби місткістю 100 мл вводять піпеткою 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5 мл відповідного розчину А, доводять до мітки дистильованою водою і ретельно перемішують. Одержані розчини містять $0,5 \cdot 10^{-2}$; $1,0 \cdot 10^{-2}$; $1,5 \cdot 10^{-2}$; $2,0 \cdot 10^{-2}$; $2,5 \cdot 10^{-2}$ г/л відповідно калію або натрію. До 100 мл кожного розчину додають по 5 мл спектроскопічного буферу для калію або натрію. Вимірюють інтенсивність випромінювання для цих розчинів, 3-5 разів. Перед кожним вимірюванням промивають розпилювач водою.

За даними будують градувальний графік у координатах: абсциса – значення концентрацій стандартних розчинів (С); ордината – відповідні показання приладу (А). Масштаб вибираємо так, щоб графік проходив через початок координат під кутом, близьким до 45° .

4. Аналіз зразка води

Проби для визначення калію і натрію готують окремо.

Відбирають 100 мл проби і додають 5 мл спектроскопічного буферу для калію або натрію, а потім вимірюють інтенсивність випромінювання досліджуваного розчину. За відповідним градувальним графіком, використовуючи дані вимірювань (A_x), знаходять концентрацію елемента (c_x).

4.2 Атомно-абсорбційна спектроскопія

хвилі.

Суть методу: світло від спектральної лампи проходить атомізатор спектроскопа, де частково поглинається вільними атомами і потрапляє у монохроматор, що виділяє випромінювання резонансної довжини хвилі. Це випромінювання перетворюють в електричний сигнал, що підсилюють і реєструють прилад. Метод дозволяє визначити більше 75 елементів з високою селективністю і низькою межею визначення: 10^{-10} - 10^{-12} г. В оптимальній області відносна похибка становить 0,5-3%.

Залежність між концентрацією атомів елемента, що визначається, і сигналом описує закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \lg (I_0 / I) = K_0 c l,$$

де A – атомне світлопоглинання;

I_0 – інтенсивність аналітичної лінії у світлі, що падає;

I – інтенсивність аналітичної лінії у вихідному світлі;

K_0 – коефіцієнт, що характеризує поглинання аналітичної лінії;

c – концентрація елемента що аналізують;

l – довжина поглинаючого шару в атомізаторі.

Найзручнішим і стабільним засобом атомізації рідинних проб є полум'я. Використовують полум'я, температура якого коливається від 2000 до 3000 К. Найпоширенішою є суміш ацетилен-повітря, з стехіометричним співвідношенням палива і окислювача. Визначаючи деякі елементи, використовують збагачене полум'я. Наприклад, визначити

хром можливо тільки в сильно збагаченому, жовтому полум'ї ацетилен-повітря. Аналізуючи інші елементи, можна використовувати збіднене полум'я як більш високотемпературне.

Полум'я динітроксид-ацетилен використовують, визначаючи елементи, що утворюють термостійкі сполуки, наприклад, алюміній, бор, вольфрам, барій та ін.

Атомно-абсорбційний метод є високоселективним. Це означає, що досліджуваний елемент можна відкрити в присутності інших елементів у будь-яких матеріалах.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4.2

Атомно-абсорбційне визначення міді, цинку та марганцю в соках та водах

Мета роботи: 1. Ознайомитися з основними складовими частинами методу атомно-абсорбційної спектроскопії.

2. Проаналізувати фруктові соки, або столові і мінеральні води на домішки важких металів.

1. Загальні відомості

Метод ґрунтується на вимірюванні абсорбції світла вільними атомами міді (цинку, марганцю), які утворюються при введенні досліджуваного розчину в полум'я суміші ацетилену з повітрям або пропану з повітрям при довжині хвилі 324,7 нм (213,9 нм; 279,5 нм).

2. Апаратура, реактиви, розчини

Атомно-абсорбційний спектрофотометр;

Лампа з порожнистим мідним (цинковим, марганцевим) катодом;

Ацетилен за ГОСТ 5457-75; Компресор повітряний;

Мідь металева;

Цинк металевий;

Марганець;

93

Кислота азотна, хч, за ГОСТ 4461-77;

Стандартні розчини з вмістом міді, цинку, марганцю 1 г/л;

Кислота азотна з масовою часткою 1,5%;

Піпетки на 1,0; 5,0; 10,0 мл;

Мірні колби на 100 мл;

Скляні стаканчики.

Стандартні розчини для атомно-абсорбційних визначень готують, розчинюючи метали або їх солі відомого складу в кислотах або воді. Із концентрованих стандартних розчинів (1 г/л) готують менш концентровані, розводячи аліквоти азотною кислотою з масовою часткою 1,5%. Цем зберігаємо стандартні розчини довший час, бо підкислення до $\text{pH} = 1$ запобігає гідролізові іонів металів.

Градувальні розчини

Розчин А: 10 мл розчину, що містить 1 г/л міді (або цинку чи марганцю), переносять у мірну колбу на 100 мл, доводять до мітки дистильованою водою з масовою часткою HNO_3 1,5%, ретельно перемішують. Масова концентрація розчину А - 0,1 мг/мл міді (або цинку чи марганцю).

Розчин Б: 1 мл розчину, що містить 1 г/л міді (або цинку чи марганцю), переносять у мірну колбу на 100 мл, доводять до мітки дистильованою водою з масовою часткою HNO_3 1,5%, ретельно перемішують. Масова концентрація розчину Б - 0,01 мг/мл міді (або цинку чи марганцю).

Щоб побудувати градувальний графік, в 5 мірних колб місткістю 100 мл вносять відповідно 1,3; 3,0; 5,0; 7,0; 10,0 мл розчину Б, доводять до мітки розчином HNO_3 з масовою часткою 1,5%, ретельно перемішують. Масові концентрації цих розчинів відповідно $1 \cdot 10^{-4}$; $3 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-4}$; $7 \cdot 10^{-4}$; $10 \cdot 10^{-4}$ г/л міді (або цинку чи марганцю).

Щоб приготувати розчин з масовою концентрацією іонів металу $30 \cdot 10^{-4}$ г/л, 3 мл розчину А переносять в мірну колбу місткістю 100 мл, доводять до мітки розчином HNO_3 з масовою часткою 1,5%, ретельно перемішують.

Ввімкнувши лампу з порожнистим мідним (або цинковим чи марганцевим) катодом на монохроматорі атомно-абсорбційного спектрометра виводять аналітичну лінію міді (цинку, марганцю) 324,7 нм (213,9 нм; 279,5 нм). Вимірюють світлопоглинання стандартних розчинів.

Досліджуванні розчини упарюють зі 100 мл до 10 мл.

Метод градувального графіка

Вважають, що прилад градуйовано, якщо для нього встановлено функціональний зв'язок між концентрацією аналізованого елемента у

стандартних розчинах і показаннями приладу. Прилад градуують після прогрівання спектрофотометра протягом 30 хв. Стандартні розчини вживають у порядку зросту концентрацій, вводять їх у полум'я і фіксують показання приладу. Ці операції виконують з усіма приготовленими розчинами, по три рази з кожним, і обчислюють середнє арифметичне трьох вимірювань. Рекомендуємо градуувальні вимірювання здійснювати на початку, в середині і в кінці аналізу. За одержаними даними будують градуувальний графік: по осі абсцис відкладають концентрації стандартних розчинів, c_i , а по осі ординат – відповідні показання приладу, A_i .

Щоб визначити невідому концентрацію, c_x , розчин вводять у атомізатор і після 10-15 с реєструють показання приладу, A_x . Його відкладають на осі ординат градуувального графіка, і на осі абсцис знаходять відповідне значення концентрації, c_x , яку визначають. Градуувальний графік має проходити через початок координат і, щоб відлік за ним був точнішим, під кутом, близьким до 45° .

Звичайно, визначаючи концентрації досліджуваного елемента, враховуємо, що розчин упарювали, концентруючи його в 10 разів.

4.3. СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ

Спектрофотометричні методи аналізу базуються на законі Бугера, який виражають рівнянням

$$\lg(I_{0,\lambda} / I_\lambda) = A_\lambda = \epsilon_\lambda c l,$$

де $I_{0,\lambda}$ та I_λ - інтенсивність регулярного світлового потоку, що падає на зразок і проходить наскрізь відповідно;

A_λ - світлопоглинання, сигнал, що вимірюють непрямим способом через відношення фотострумів, пропорційних відповідним інтенсивностям світлових потоків (безрозмірна величина);

c - концентрація речовини, що поглинає світло [г/л, моль/л];

l - товщина шару, що поглинає світло (розмір кювети в напрямку поширення світла) [l] = см;

ϵ_λ - коефіцієнт поглинання, градуувальна характеристика, що залежить від природи речовини, що поглинає світло і змінює значення при зміні довжини хвилі випромінювання, зміні середовища (розчинника, агрегатного стану, тощо).

Якщо розмірність $[c] = \text{моль/л}$, то ε_λ - молярний коефіцієнт поглинання (МПК), то розмірність $[\varepsilon_\lambda] = \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{см})$. Застосовують і питомий коефіцієнт поглинання k , з розмірністю $[k] = \text{л}/(\text{г} \cdot \text{см})$.

Закон Бугера справджується, якщо:

- промінь монохроматичний і плоскопаралельний;
- частинки, що поглинають світло, не взаємодіють між собою і з іншими речовинами, що присутні в системі.

Порушення цих умов, а також різні види взаємодії світла з об'єктами зумовлюють різноманітність причин відхилень від закону Бугера. Їх поділяють на дві групи: інструментальні та фізико-хімічні.

В спектروفотометричному аналізі сигнал вимірюють за умов, коли інструментальні впливи на світлопоглинання постійні і їх можна врахувати або виключити, а фізико-хімічні – малі і ними можна знехтувати.

96

Лабораторна робота № 4.3

Визначення загальної концентрації заліза в мінеральній воді з *o*-фенантроліном

- Мета роботи:
1. Ознайомитися з основними етапами методики аналізу неорганічних іонів спектروفотометричним методом;
 2. Освоїти алгоритм вимірювань на фотометрі;
 3. Визначити концентрацію заліза у воді.

1. Загальні відомості

Основа методу - реакція *o*-фенантроліну (*o*-Phen) з іонами заліза(II) в діапазоні $\text{pH} = 3-4$. Комплексна сполука $\text{Fe}(\text{Phen})_3^{2+}$ оранжево-червоного кольору, з відносно великою стійкістю. Пряме визначення заліза (без випарювання) можливе у діапазоні концентрацій 0,05-2 мг/л.

2. Прилади, матеріали, реактиви

Фотометр або спектروفотометр.

Кювети з робочим шляхом 2-5 см.

Колби мірні, місткістю 50 мл.

Піпетки мірні місткістю 5, 10, 15, 20 мл.

Піпетки мірні з поділками, місткістю 1,0 мл; 5, мл.

o-фенантролін гідрохлорид, водний розчин з масовою часткою 0,1%.

Гідроксиламін гідрохлорид, водний розчин з масовою часткою 10%.

Оцтова кислота.

Ацетат амонію (або натрію).

Оцтово-ацетатний буферний розчин с рН=3,5.

Стандартні розчини заліза, 0,56 г/л, 5,6 мг/л.

Вода дистильована.

97

3. Визначення градуовальної залежності

У 6 мірних колб, місткістю 50 мл, відбирають 0; 2,5; 5,0; 10; 15; 20 мл стандартного розчину заліза (5,6 мг/л), додають в кожную колбу: 1 мл гідроксиламіну гідрохлориду, 5 мл ацетатного буферного розчину, 1 мл розчину *o*-фенатроліну і доводять до мітки дистильованою водою. Перший розчин застосовують як розчин порівняння. Вимірюють світлопоглинання розчинів в кюветах з $l = 2$ см при $\lambda = 515$ нм (або із застосуванням світлофільтру $\lambda_{\text{max}} = 490 - 540$ нм). Будують графік $A-c(\text{Fe})$, застосовуючи метод найменших квадратів розраховують нахил градуовальної залежності.

4. Аналіз зразка води

В мірну колбу місткістю 50 мл відбирають 25 мл води, додають 1 мл гідроксиламіну гідрохлориду, 5 мл буферного розчину, 1 мл розчину *o*-фенатроліну і доводять до мітки дистильованою водою. Світлопоглинання вимірюють в тих же умовах, що і при градуованні відносно розчину з “холостого” досліду. Весь дослід повторюють 2-3 рази.

5. Обробка результатів

Концентрацію заліза у воді знаходять для кожного досліду

а) за градуовальним графіком;

б) застосовують питомий коефіцієнт поглинання.

Результати обробляють статистично. Кінцевий результат подають як

$$C = \bar{C} \pm \Delta c.$$

98

Лабораторна робота № 4.4

Спектрофотометричне визначення летких фенолів.

I. Визначення загальної кількості летких фенолів у стічній воді у перерахунку на C₆H₅OH

Мета роботи: 1. Ознайомитися з основними етапами методики спектрофотометричного аналізу домішок органічних речовин.

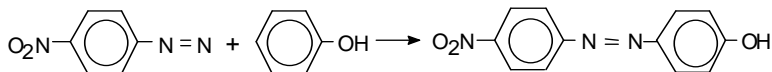
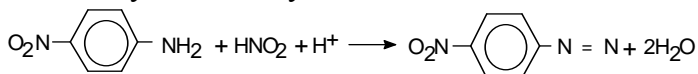
2. Освоїти алгоритм вимірювань на фотометрі

3. Визначити концентрацію фенолу у воді.

1. Загальні відомості

До летких фенолів відносять фенол, крезоли, ксиленоли, гваякол, тимол, галогенпохідні цих сполук. Всі вони відокремлюються від нафтолів і багатоатомних фенолів перегонкою з водяною парою. Щоб їх концентрувати і відокремити від домішок, застосовують екстракцію в бутилацетат в кислому середовищі і реекстракцію у лужний розчин.

Основа методу - реакція взаємодії п-нітроаніліну з іоном нітриту в кислому середовищі з утворенням діазатованого п-нітроаніліну і наступної реакції його азосполучення з фенолами в лужному середовищі. Аналітичними формами є азобарвники, які поглинають світло в видимому оптичному діапазоні.



2. Прилади, матеріали, реактиви

Спектрофотометр (або фотометр типу КФК-3);

Воронки ділительні місткістю 1 л;

Кювети з робочим шляхом 1-5 см;

Колби мірні, місткістю 100 мл;

Піпетки мірні з однією міткою, місткістю 5, 10, 15, 20, 25 мл

Циліндр мірний, місткістю 50-100 мл;

Сірчана кислота, H₂SO₄, концентрована, густина $d = 1,83 \text{ г/см}^3$, з якої готують розчин з масовою часткою $\omega = 10\%$;

Хлороводнева кислота, HCl, концентрована, з якої готують розчин з молярною концентрацією 1 моль/л;

Гідроксид натрію, NaOH, розчин з молярною концентрацією 2,0 моль/л;

Карбонат натрію, Na₂CO₃, розчин з масовою часткою $\omega = 5\%$;

Нітрит натрію, NaNO₂, насичений розчин у воді;

Фосфорна кислота, H₃PO₄, концентрована, густина $d = 1,7 \text{ г/см}^3$;

Сульфат міді п'ятиводний, CuSO₄·H₂O, розчин з масовою часткою $\omega = 10\%$.

n-Нітроанілін, розчин з молярною концентрацією $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л у присутності 0,15 моль/л HCl.

Фенол, стандартний розчин 0,94 г/л; 9,4 мг/л (розчин фенолу з масовою концентрацією 9,4 мг/л, готують перед застосуванням, розводячи розчин з масовою концентрацією 9,4 г/л).

3. Визначення градууювальної залежності

В 6 мірних колб, місткістю 100 мл, відбирають 0; 5; 10; 15; 20; 25 мл розчину фенолу з концентрацією $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (9,4 мг/л). Додають по 30 мл розчину Na₂CO₃.

В конус, місткістю 200 мл відбирають 130-150 мл (такий об'єм потрібен для градуювання) розчину *n*-нітроаніліну і, додаючи по краплях NaNO₂, знебарвлюють його (утворюється діазотований *n*-нітроанілін).

В кожену мірну колбу вводять по 20 мл діазотованого *n*-нітроаніліну, 15 мл розчину NaOH. Розмішують розчини в колбах, доводять дистильованою водою до мітки і ще раз перемішують. Через 20 хв вимірюють світлопоглинання розчинів в кюветах товщиною $l = 1 \text{ см}$ при $\lambda = 490 \text{ нм}$ відносно першого розчину (холостий дослід). Дані вимірювання заносять до таблиці:

$c(\text{фенол}),$ моль/л 10^5	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
$A(\lambda = 490 \text{ нм},$ $l = 1 \text{ см})$					

Будують графік в координатах $A - c(\text{фенол})$. За методом найменших квадратів розраховують нахил (МКП) градуювальної залежності.

4. Попередня підготовка проби

В ділильну воронку (лійку) вливають 1 л або 0,5 л проби води, додають 10 мл розчину сірчаної кислоти ($\omega = 10\%$) і 5 мл розчину сульфату міді. Двічі (якщо проба 0,5 л) або тричі (якщо проба 1 л) екстрагують порціями бутилацетату об'ємом 50 мл. Об'єднаний екстракт переносять в іншу ділильну лійку, додають 10 мл розчину NaOH, реекстрагуючи феноли у лужний розчин. Водяну фазу відокремлюють, додають нову порцію розчину лугу і реекстракцію повторюють. Лужні реектракти об'єднують, додають 20 мл (обережно при перемішуванні) H_2SO_4 ($\omega = 10\%$). Реекстракт переганяють, вживаючи як прийомник мірну колбу місткістю 50 мл. Коли в колбі, з якої переганяють, залишається 10 мл розчину, додають ще 20 мл дистильованої води. Відігнаний дистилат об'ємом близько 40-45 мл охолоджують і доводять дистильованою водою до мітки.

5. Вимірювання вмісту фенолів

В мірну колбу місткістю 100 мл відбирають 15 мл відігнаного дистилату, додають 30 мл розчину Na_2CO_3 , 20 мл діазотованого n -нітроаніліну (див. пункт 3), 10 мл розчину NaOH; доводять до мітки дистильованою водою і перемішують. Через 20 хв вимірюють світлопоглинання відносно розчину з холостого досліду. Здійснюють 2-3 паралельних досліди. Світлопоглинання для кожного досліду вимірюють 2-3 рази і результат усереднюють.

101

6. Обробка результатів

Концентрацію фенолів у стічній воді, в перерахунку на фенол, обчислюють за формулою

$$c_{xi} = c_i \cdot M(\text{фенол}) \cdot \{V_k \cdot V_g\} / \{V_a \cdot V_n\},$$

де c_i – концентрація аналітичної форми фенолу (в i -му досліді), знайдена за градуювальним графіком;

$V_k = 0,1$ л – об'єм з аналітичною формою;

$V_n = 1,0$ л (0,5) – об'єм води, взятий для аналізу;

$V_g = 0,05$ л – місткість мірної колби з відігнаним дистилатом;

$V_a = 0,015$ л – об'єм аліквоти дистилату;

$M(\text{фенол}) = 94 \text{ г/моль}$ – молярна маса фенолу.

Результати визначення концентрації фенолу у паралельних дослідах усереднюють, знаходять стандартне відхилення.

Кінцевий результат аналізу подають в вигляді $C = \bar{C} \pm \Delta c$.

II. Одночасне спектрофотометричне визначення орто-, мета- і пара-крезолів в трикрезолі.

Мета роботи: 1. Ознайомитися з основними етапами методики багатокомпонентного спектрофотометричного аналізу і алгоритмом обробки результатів вимірювань.

2. Освоїти алгоритм вимірювань на спектрофотометрі

3. Проаналізувати трикрезол.

1. Загальні відомості

Трикрезол – технічна суміш *о*-, *м*- і *п*-крезолів, рідкого стану при кімнатній температурі, темно-бурого забарвлення (дивись розділ I цієї роботи).

2. Прилади, матеріали, реактиви

(див. розділ I цієї ж роботи).

орто-крезол, мета-крезол, пара-крезол.

Стандарті розчини – 1,08 г/л; 10,8 мг/л.

CCl_4 або гексан.

102

3. Визначення параметрів градууювальної залежності (коефіцієнтів поглинання)

У 8 мірних колб, місткістю 100 мл, відбирають вказані нижче об'єми стандартних розчинів крезолів з концентраціями по 10,8 мг/л ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л), додають по 30 мл розчину Na_2CO_3 .

№ колби	Об'єми розчинів, V , мл		
	о-крезол	м-крезол	п-крезол
1	0	0	0
2	30	0	0
3	0	20	0
4	0	0	30
5	15	10	0
6	15	0	15

7	0	10	15
8	10	6	10

У конус відбирають близько 20 мл розчину *n*-нітроаніліну і, додаючи краплями розчин NaNO_2 (до знебарвлення) отримують діазотований *n*-нітроанілін. В кожну колбу вводять по 20 мл діазотованого *n*-нітроаніліну і при перемішуванні 15 мл розчину NaOH . Через 20 хв вимірюють світлопоглинання розчинів у кюветах з $l = 1$ см відносно першого розчину в діапазоні довжин хвиль: 480-600 нм через кожні 10 нм.

4. Розрахунок питомих коефіцієнтів поглинання

Коефіцієнти поглинання розраховують, застосовуючи комп'ютер. Алгоритм розрахунків включає побудову системи рівнянь для світлопоглинань суміші при одній λ_i .

$$c_{o1} \cdot k_{oi} + c_{m1} \cdot k_{mi} + c_{n1} \cdot k_{ni} = A_{i1},$$

$$c_{o2} \cdot k_{oi} + c_{m2} \cdot k_{mi} + c_{n2} \cdot k_{ni} = A_{i2},$$

.....

$$c_{o7} \cdot k_{oi} + c_{m7} \cdot k_{mi} + c_{n7} \cdot k_{ni} = A_{i7},$$

де c_{oj} , c_{mj} , c_{nj} – концентрації орто-, мета- і пара-ізомерів в *j*-й суміші,

103

k_{oi} , k_{mi} , k_{ni} - коефіцієнти поглинання трьох ізомерів, а A_{ij} - сумарні світлопоглинання *j*-ї суміші при відповідних λ_i .

Такі системи рівнянь розв'язують методом найменших квадратів (МНК)

для кожної довжини хвилі. Розрахункові формули у матричному вигляді

$$\begin{aligned} KC &= A, \quad C^T E^T = A^T, \quad CC^T E^T = CA^T, \\ E^T &= (CC^T)^{-1} CA^T, \quad E = AC^T (C^T C)^{-1}. \end{aligned}$$

де $C(n \times m)$ – матриця (в дужках вказуємо її розмір) концентрацій сумішей для градування, $мг/л$,

$A(N \times n)$ – матриця світлопоглинань.

$K(N \times m)$ – шукана матриця питомих коефіцієнтів поглинань, $л/мг \cdot см$

n - число стандартних розчинів.

m = 3 - число компонентів, які визначають одночасно.

N - число довжин хвиль.

У лабораторному журналі заповнюють дані з концентрацій розчинів та виміряних світлопоглинань за такою схемою:

c , мг/л	1	2	3	4	5	6	7	8
о - к р е з о л								
м-крезол								
п-крезол								
λ , нм	Світлопоглинання							
480								
490								
5 0 0								
...
600								

Якщо витримано всі умови (наведені вище концентрації стандартних розчинів, число розчинів для градування та об'єми), то матриця

$$\begin{vmatrix} 3,24 & 0 & 0 & 1,62 & 1,62 & 0 & 1,08 \\ 0 & 2,16 & 0 & 1,08 & 0 & 1,08 & 0,648 \end{vmatrix}.$$

$$C = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 3,24 & 0 & 1,62 & 1,62 & 1,08 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{vmatrix}$$

5. Аналіз зразка трикрезолу

Наважку трикрезолу, масою 1 г з похибкою в межах 0,01 г розчиняють у воді й переводять в мірну колбу місткістю 1 л. Розчин розводять в 100 разів. Аліквоту (10 мл) розведеного розчину відбирають у мірну колбу місткістю 100 мл, додають 30 мл розчину Na_2CO_3 , 20 мл діазотованого *n*-нітроаніліну і при перемішуванні 15 мл розчину NaOH . Через 20 хв вимірюють світлопоглинання розчину в кюветі з $l = 1$ см відносно розчину з “холостого” досліду в діапазоні довжин хвиль: 480-600 нм. Проводять 2-3 паралельних досліди.

6. Обробка результатів

Концентрацію крезолів в розчині, для якого вимірювали світлопоглинання, знаходять, розв'язуючи за МНК систему N рівнянь

$$K_{io} c_o + K_{im} c_m + K_{in} c_n = A_i, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad N \geq 3.$$

Розрахункові формулі у матричному вигляді:

$$KC = A, \quad KT K C = KT A, \quad C = (KT K)^{-1} KT A.$$

Збіжність результатів в межах одного досліду оцінює дисперсія

$$s^2_{cj} = \{ (K^T K)^{-1}_{jj} \} (K C - A)^T (K C - A) / (N - m).$$

Результати аналізу з паралельних дослідів усереднюють, знаходять міждослідне середнє квадратичне відхилення s_{cj} і формують кінцевий результат у вигляді $c_j \pm \Delta c$.

5. Вибрані кінетичні методи аналізу

У багатьох методах аналізу до стану рівноваги доводять хімічні перетворення, за якими аналіт переводять у інші сполуки, що формують вихідний сигнал (масу чи об'єм, випромінювання чи світлопоглинання, електропровідність чи потенціал електроду, тощо). Це здебільшого зручно, бо дозволяє, зокрема, не контролювати точно час протікання реакції, а також порівняно легко зберегти просте для розрахунків співвідношення між кількістю речовини аналіту та сполуки, що формує вихідний сигнал, на засадах стехіометрії хімічних реакцій.

Однак, саме такий зв'язок зі стехіометрією утруднює розробку методик для ультрамалих концентрацій аналіту. Наприклад, якщо вихідний сигнал – світлопоглинання, то обмежені як коефіцієнт молярного світлопоглинання (найбільші значення – приблизно 10^5 л / (моль·см), так і довжина кювети (на практиці 1-10 см). Отже, для оптимальних значень світлопоглинання, $0,2 < A < 1,2$, потрібна концентрація сполуки, що поглинає світло, не менше ніж 10^{-5} моль/л за порядком величини. А практичні можливості концентрування (з небезпекою забруднення та зі зростом трудомісткості методики!) також не є необмеженими.

Інша справа, якщо аналіт (або продукт, що утворився з нього у стехіометричних співвідношеннях) виступають у ролі каталізатора реакції, продукт якої формує вихідний сигнал, хоч би уже згадане світлопоглинання. Після низки реакцій каталізатор, що бере в них участь, відновлюється, і може брати участь у новому циклі реакцій. Практично використовують значення числа таких циклів (кругообертного числа), що дорівнює кільком сотням. Система, у якій протікає така каталітична реакція, нерівноважна. Але – уявіть собі – чи можна досягнути такого співвідношення між кількістю речовини аналіту і сполуки, що формує вихідний сигнал, на основі стехіометричних співвідношень у рівноважних системах?!

Зрозуміло, що з кінетичними методами аналізу мають обов'язково ознайомитись студенти хімічних і біологічних спеціальностей

(останнім ці методи близькі через роль ферментативних реакцій в біохімії).

В кінетичних методах залежність концентрації продукту від часу і концентрацій реагентів визначає кінетичне рівняння. Конкретні види цих рівнянь наведено нижче стосовно певних лабораторних робіт. Якщо вимірюють концентрацію каталізатору, використовують здебільшого початковий період, де концентрації вихідних реагентів відносно майже не змінилася, і тому реакція – псевдопершого порядку, тобто концентрація продукту пропорційна часу перебігу реакції і концентрації каталізатору. У деяких реакціях доводиться враховувати наявність індукційного періоду, коли швидкість реакції ще не встигла досягнути сталої величини.

В каталіметрії використовують три види залежностей, що зумовлені кінетичним рівнянням. Їм відповідають три види градування: за постійним часом, за постійним сигналом і метод тангенсів.

Перший з цих методів, постійного часу, пояснено на наступних рисунках (сигнал – світлопоглинання):

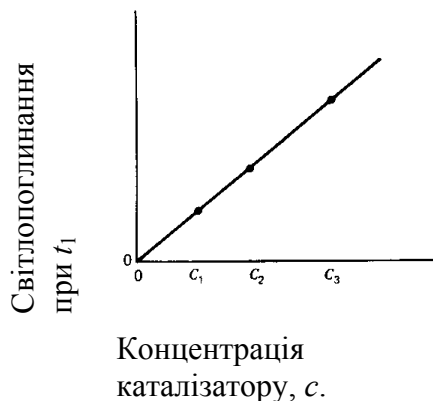
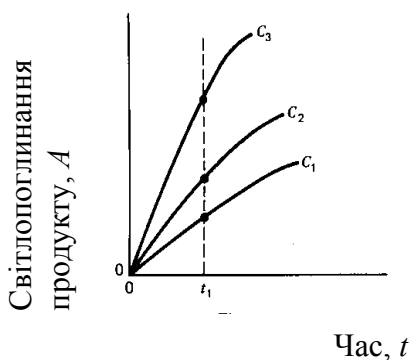
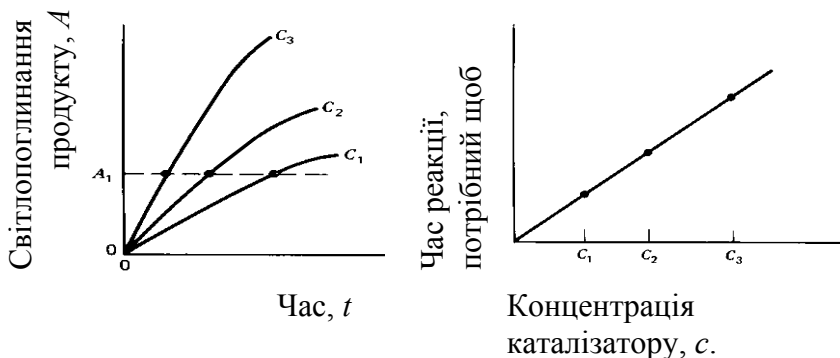


Рисунок ліворуч пояснює принцип методу, він допоміжний. На ньому зображено залежності світлопоглинання від часу, різні криві відповідають різним концентраціям. Пунктирна лінія відповідає деякому вибраному часові, t_1 . Цей час відповідає лінійним ділянкам залежності, де реакція псевдопершого порядку. Рисунок праворуч -

залежність світлопоглинання у момент t_1 від концентрації каталізатору. Саме таку залежність визначають експериментально, вона є градувальним графіком.

Другий з цих методів, постійного сигналу, пояснено на наступних рисунках (сигнал – світлопоглинання):



І тут допоміжний рисунок ліворуч пояснює принцип методу. Від аналогічного рисунку у описі методу постійного часу він відрізняється напрямком пунктирної лінії, що тут відповідає деякій вибраній величині світлопоглинання, A_1 . І тут вибрано лінійні ділянки залежності, де реакція псевдопершого порядку. Рисунок праворуч – залежність від концентрації каталізатору, c , часу, що потрібний щоб світлопоглинання досягло величини A_1 . Саме таку залежність визначають експериментально, вона є градувальним графіком.

Метод тангенсів дещо кропіткіший. У ньому будують експериментально графіки залежності сигналу від часу, які в наведених вище описах попередніх методів ми вважали за пояснюючі, які будувати для градування було не обов'язковим. Для експериментальних графіків підраховують тангенси кутів нахилу лінійних відтинків, і власне вони є ординатами градуйовочного графіку методу тангенсів. Цей метод застосовано у одній з лабораторних робіт. Серію графіків розглянуто у додатку "Застосування програми MATCAD у розрахунках лабораторних робіт з фізико-хімічних методів аналізу".

Ми висловлюємо подяку очолюваній доцентом І.Ф.Долмановою групі співробітників кафедри аналітичної хімії Московського

університету – фахівців з кінетичних методів, що надали нам методики робіт, зручні для студентського практикуму.

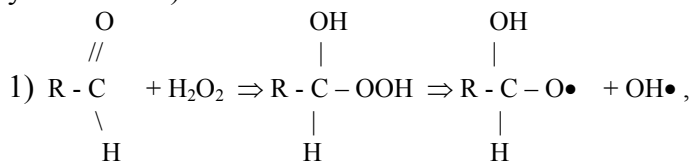
Зауважимо, що, крім каталітичних, у хімічному аналізі використовують і некаталітичні реакції. До того ж, є важливими й інші нерівноважні процеси. Найпоширеніший з тих, що можуть включати або не включати хімічних реакцій, є хроматографічне відокремлення аналітів, що ґрунтується на багаторазовій послідовності процесів сорбції і десорбції. Це відокремлення є надзвичайно ефективним і вирішує проблему багатокомпонентного аналізу із застосуванням неселективних датчиків, що реєструють вихідний сигнал. Інший, нині модний приклад використання кінетичних явищ – проточно-інжекційний аналіз.

Лабораторна робота № 5.1

Визначення вмісту формальдегіду в розчинах кінетичним методом

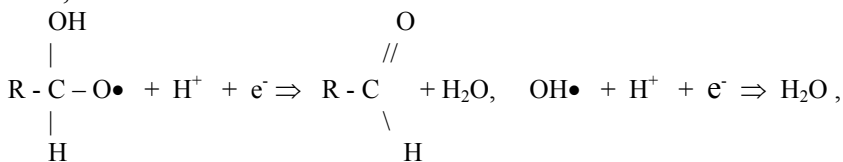
1. Сутність методики

Щоб визначити мікрокількості альдегідів, використовують реакцію окислення п-фенілендіаміну пероксидом водню, на яку альдегіди діють як каталізатори. Схема механізму реакції (за нинішніми уявленнями):

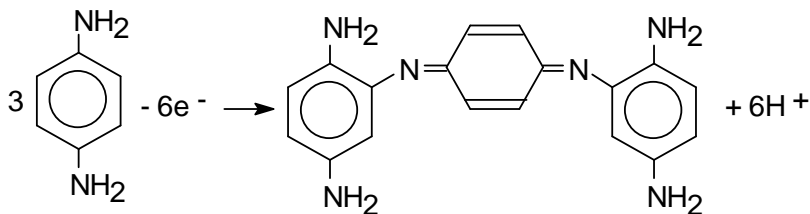


жирна крапка – вільні радикали, друге з цих перетворень - лімітуюча стадія;

2) стадії після лімітуючої: - вільні радикали виступають як окиснювачі,



перша з цих реакцій регенерує каталізатор; п-фенілендіамін окислюється у складній послідовності реакцій зі загальним рівнянням



У реакції утворюється продукт (так звана основа Бандровського), що інтенсивно забарвлений у темно-фіолетовий колір.

У роботі застосовано метод фіксованого часу диференціального варіанту кінетичних методів аналізу. Диференціальний варіант ґрунтується на рівнянні

$$X = K(\text{Пс})C_{\text{кат.}}t,$$

де X - концентрація індикаторної речовини - продукту реакції; $C_{\text{кат.}}$ - концентрація каталізатору, що її визначають; Пс – добуток концентрацій реагентів; K - константа швидкості каталітичної реакції; t - час. У методі фіксованого часу через заданий проміжок часу визначають концентрацію індикаторної речовини – у розгляданому випадку продукту реакції. Градувальний графік показує залежність концентрації індикаторної речовини через фіксований час ($X_{\text{фікс.}}$) від концентрації каталізатору. Замість концентрації індикаторної речовини зручніше користуватися пропорційною їй величиною – світлопоглинанням - ($A_{\text{фікс.}}$).

2. Алгоритм методики

2.1. Прилади та реагенти

Фотоелектроколориметр,

Секундомір,

Вимірювальні колби місткістю 50 мл,

Піпетки місткістю 5 мл,

Піпетки с поділками місткістю 1 и 5 мл,

П-фенілендіамін, 0,05 моль/л,

Пероксид водню, 2,5 моль/л,

Формальдегід, розчин з масовою концентрацією 40 мкг/мл,

Фосфатний буферний розчин з $\text{pH}=6,86$,
Етилендіамінтетраацетат натрію (ЕДТА, трилон Б), 0,01 моль/л.

2.2. Побудова градуувального графіку

У 6 вимірювальних колб місткістю 50 мл (№ 1,2,...,6) вносять по 1 мл розчину ЕДТА, щоб зв'язати домішки іонів металів, що у незв'язаному стані можуть впливати на швидкість індикаторної реакції. Потім вносять по 5 мл розчину п-фенілендіаміну, по 20 мл фосфатного буферного розчину та, нарешті, стандартний розчин формальдегіду в різних об'ємах - 0, 1, 2, 3, 4 і 5 мл (що по доведенню до мітки забезпечує масу формальдегіду в колбі 0, 4, 8, 12, 16 та 20 мкг). У колбу № 1 додають 10 мл розчину пероксиду водню. У мить, коли введено першу краплю, вмикають секундомір (час початку реакції), доводять до мітки буферним розчином та перемішують біля 1 хв. Держать при цьому колбу за горло, щоб не охоплювати її кульки рукою й не нагрівати рідини. Через 5 хв після початку реакції вимірюють світлопоглинання у кюветі з довжиною поглинаючого шару 0,5 см, зелений світлофільтр (№ 6, якщо використовуємо фотоелектроколориметр ФЕК-М й вода як розчин порівняння). Аналогічно чинять з розчинами 2,... ,6. Кожне вимірювання повторюють тричі з новими порціями розчину, й результати усереднюють. За результатами вимірювань будують градуувальний графік (або одержують розрахункове рівняння прямої за методом найменших квадратів).

2.3. Вимірювання невідомої концентрації

Здійснюють ті ж самі операції, що й при градууванні, але замість відомих розчинів формальдегіду беруть від 1 до 5 мл того що аналізують - в залежності від попередньої оцінки його вмісту. Масу формальдегіду визначають за градуувальною залежністю. Її перераховують у масову концентрацію, поділяючи на об'єм виміряної порції розчину.

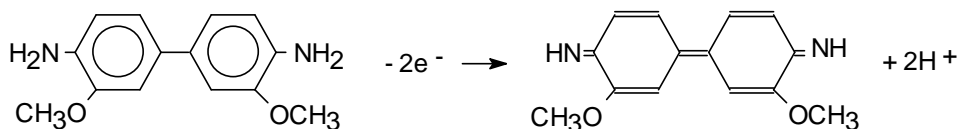
Лабораторна робота № 5.2

Визначення вмісту хрому(VI) в розчинах кінетичним методом

1. Сутність методики

Щоб визначити мікрокількості хрому(VI), часто застосовують реакцію окислення о-діанізидину іоном персульфату, на яку згаданий

елемент діє як каталізатор. Окислення веде до сильно забарвленої сполуки в хиноїдній формі,



У відсутності хрому(VI) реакція плине повільно. В присутності каталізатору швидкість реакції збільшується й описується рівнянням

$$dx/dt = k \{c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) - x\} C_{\text{кат}}(c_1 - x), \quad (1)$$

де x - концентрація продукту окислення, t - час перебігу реакції, k - константа швидкості, $c_{\text{кат}}$ - концентрація Cr(VI), $c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ - концентрація персульфату, c_1 - концентрація о-діанідину. На початку процесу доданком x можна знехтувати, й рівняння (1) зводиться до лінійного відносно концентрації каталізатору

$$dx/dt = k c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) c_{\text{кат}} c_1. \quad (2)$$

Щоб визначити швидкість реакції, стежать за залежністю світлопоглинання A від часу. Для реакції, що ми використовуємо, початкова ділянка кінетичної кривої - залежності A від t - лінійна, а значення тангенса кута нахилу є пропорційним швидкості реакції.

Щоб визначити концентрацію каталізатору, готують декілька розчинів з однаковими об'ємами, величиною рН, вмістом о-діанідину й персульфату амонію, але зі змінною концентрацією каталізатору. За результатами вимірювань A в залежності від часу перебігу реакції t будують для заданих концентрацій каталізатору кінетичні криві й визначають тангенси кутів нахилу лінійної ділянки цих кривих. Аналогічно досліджують розчин, в якому концентрація каталізатору невідома. Експериментальні дані обробляють таким чином. Креслять кінетичні криві в координатах $A - t$ для всіх дослідів. Графічно або розрахунком (дивись додаток: "Застосування програми MATCAD у розрахунках лабораторних робіт з фізико-хімічних методів аналізу")

визначають величини тангенсів кутів нахилу на лінійних ділянках кінетичних кривих. За знайденими значеннями тангенсів будують градувальний графік в координатах: тангенс - с. За графіком можна визначити невідому концентрацію каталізатору в розчині.

2. Алгоритм методики

2.1. Прилади та реагенти

Фотоелектрокалориметр КФК з мікропроцесором,
Вимірювальні колби місткістю 50 мл,
Піпетки місткістю 2 мл,
Піпетки з поділками місткістю 10 мл,
Розчин о-діанізидину, 0,0036 моль/л,
Розчин персульфату амонію, 0,001 моль/л,
Розчин хлороводневої кислоти, 0,1 моль/л,
Стандартний розчин дихромату калію з масовою концентрацією хрому(VI) 25 мкг/мл.

2.2. Побудова градувального графіку

УВАГА! СТРОГО ДОДЕРЖУЙТЕСЬ ПОРЯДКУ ЗМІШУВАННЯ РОЗЧИНІВ РЕАГЕНТІВ!!! У декілька вимірювальних колб (№ 1, 2, ..., 6) уводять послідовно по 2 мл розчину персульфату амонію та змінні кількості стандартного розчину хрому(VI) - 0, 2, 4, 6, 8, 10 мл. Вони після розведення в колбі дадуть масові концентрації

хрому(VI) 0, 1, 2, 3, 4 й 5 мкг/мл. В кожен колбу додають розчин хлороводневої кислоти до початку звуження колби. В колбу № 1 вміщують 2 мл розчину о-діанізидину й відзначають час початку реакції. Якомога швидко доводять розчин в колбі до мітки, додаючи хлороводневу кислоту. Розчин перемішують протягом 30 с, вміщують в кювету для фотометрування. Кювету встановлюють в фотоколориметр і вимірюють залежність оптичної густини від часу, уводячи прилад у режим автоматичного видання результату через заданий проміжок часу. Оскільки у цьому режимі сигнал виводиться занадто часто – через кожні 5 с, коли показання приладу істотно не змінюються, фіксують кожне шосте показання (тобто через 30 с; можна час вимірювати і секундоміром, що придатне і для інших типів фотоколориметрів), знімають показання для кількох точок (близько 10-ти, і що-

найменше для 6-ти). Аналогічні вимірювання здійснюють для розчинів № 2, 3, ... , 6. Показання приладу занотовують і використовують для побудови графіків залежності A від t .

2.3. Визначення концентрації хрому в досліджуваному розчині

З розчином здійснюють ті ж операції, що й зі стандартними. Визначивши тангенс кута нахилу для розчину, що досліджують, перераховують його в концентрацію хрому (VI) за градувальним графіком. Радимо для розрахунків і побудови графіків при можливості користуватися комп'ютером.

Література

1. Марк Г., Рехниц Г. Кинетика в аналитической химии. М., Мир, 1972. 368 С.
2. Мюллер Г., Отто М., Вернер Г. Каталитические методы в анализе следов элементов. М., Мир, 1983. 196 С.
3. Крейнгольд С.У. Каталитиметрия в анализе реактивов и веществ особой чистоты. М., Химия, 1983. 190 С.

6. Хроматографічний аналіз багатокомпонентної суміші

Хроматографічний аналіз об'єднує два процеси: розділення суміші на індивідуальні компоненти та подальше почергове визначення кожного з них.

Щоб розділити компоненти суміші, використовують здатність їх розподілятися між двома фазами. Фазами називають речовини у будь-якому агрегатному стані, якщо вони відрізняються термодинамічними властивостями та мають межі розподілу. У хроматографії застосовують дві фази, одна з них нерухома, а інша – рухома. Нерухому фазу упаковують у хроматографічні колонки - тонкі циліндричні трубки довжиною від 1 до 100 м. Речовини суміші, що аналізують, пересуваються вздовж колонки потоком рухомої фази. Розподіл речовин між фазами обумовлено будь-якими процесами: розчинністю, адсорбцією, хімічними реакціями. Розподіл – процес динамічний: частинки аналітів багаторазово переходять з рухомої фази у нерухому і навпаки. Речовина, що слабкіше зв'язується з нерухомою фазою, у

більшій кількості знаходиться у рухомій фазі і швидше просувається вздовж колонки, а та, що утримується міцніше, довше проходить той самий путь. Аналізуючи суміш компонентів, спостерігаємо по чергове їх з'явлення на виході з колонки. За умовою сталої швидкості, з якою просувається рухома фаза, компоненти відрізняються один від одного характерним часом утримання, на якому ґрунтується якісне визначення. В кінці колонки розміщують детектор – прилад, що реагує на появу в ньому індивідуального компонента. Величина сигналу від детектора — аналітичний сигнал — залежить від вмісту компонента, що аналізують, уможливлючи кількісний аналіз. Отже, час появи аналітичного сигналу (t_r) - якісна, а величина сигналу від детектора (h або S) – кількісна характеристика. Реєструючий прилад записує хроматограму як послідовність піків, що відповідають виходу кожного компонента в кінці колонки. На рис. 6.1 наведено хроматограму суміші амінокислот.

115

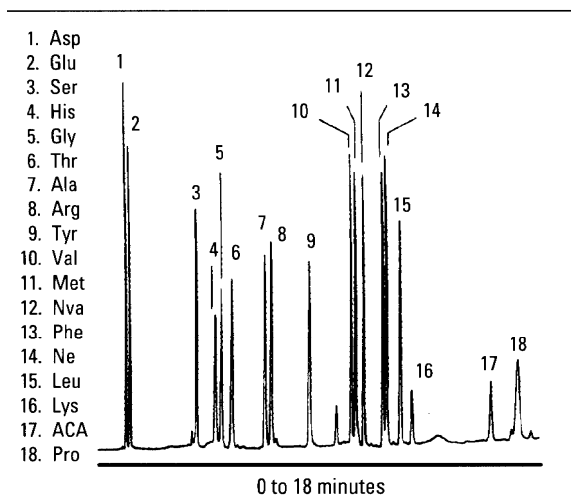


Рис. 6.1

Звичайно застосовують мало селективний детектор: це підвищує універсальність приладу, а власне селективність забезпечуються вибором нерухокої фази, що розміщується у хроматографічній колонці. Ефективність роботи цієї колонки визначається ретельністю відокремлення компонентів один від одного.

Суміш, що аналізуємо, вводять найчастіше мікрошприцем (рис. 6.2) або дозуючим краном. Вона тонкою зоною подається на вхід хроматографічної колонки або у шар нерухомої фази. Просуваючись, суміш розділюється на компоненти.

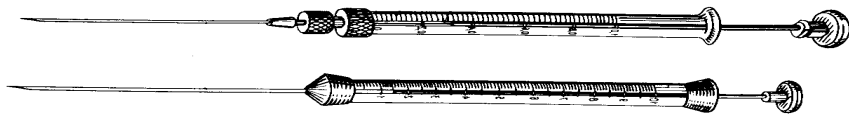


Рис. 6.2

Зони, що утворюються і вже утворені, "розмиваються": чим далі просувається зона компоненту, тим вона ширшає. Цей ефект вимірюється шириною піку w (рис. 6.3).

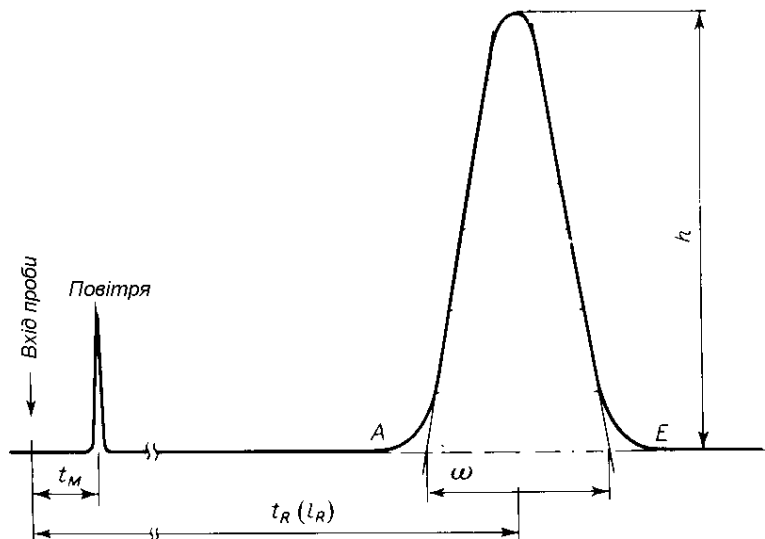


Рис. 6.3 Параметри хроматографічного піку: t_r - час утримання; h - висота піку; w - ширина піку; $S = (h \times w) / 2$ - площа піку; t_M - "мертвий час", час виходу компонента, що не сорбується. Величину сигналу детектора визначає або h , або S .

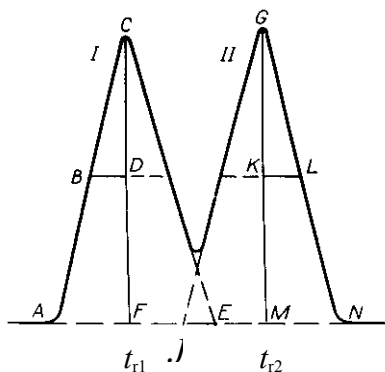


Рис. 6.4

$AE = w_1, JN = w_2$

Розмиті зони можуть перекритися, і сусідні компоненти погано розділяться (рис. 6.4). Успіх розділення залежить від властивостей хроматографічної колонки: речовини нерухомої фази і її упаковки в колонці та ін.

Розділюючі властивості хроматографічної колонки кількісно вимірюють параметрами: коефіцієнтом розділення R та числом теоретичних тарілок N ,

$$R = (t_{r2} - t_{r1}) / [(w_1 + w_2) / 2], \quad N = 16 \cdot (t_r / w)^2,$$

що характеризують ефективність розділення суміші на компоненти з індивідуальними зонами, які на хроматограмі фіксують як окремі піки: чим вузчі піки, тим ефективніша колонка, чим більша відстань між максимумами, тим селективніша нерухома фаза.

Майже всі сучасні хроматографи відповідають принциповій схемі, зображеній на рисунку 6.5.

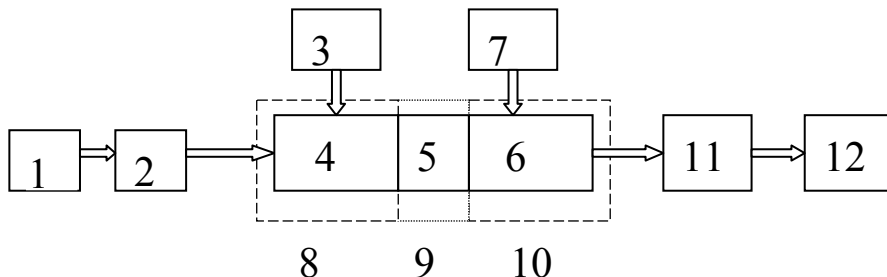


Рис. 6.5. Принципова схема хроматографа:

1 – блок підготовки рухомої фази; 2 – блок подачі рухомої фази; 3 – блок введення проби, що аналізується; 4 – блок випаровування проби (у рідинних хроматографах цей блок відсутній); 5 – хроматографічна колонка; 6 – детектор; 7 – блок, що забезпечує роботу детектора; 8, 9, 10 – термостати випарювача, колонки, детектора (відповідно) та задатчики режиму їх роботи; 11 – перетворювач та підсилювач аналітичного сигналу; 12 – реєструючий прилад (самописець, потенціометр, тощо).

Вигляд та компоновку сучасного хроматографа HP 6890 фірми Hewlett Packard подано на рисунку 6.6.

На процеси розділення та вимірювання компонентів впливає багато неконтрольованих факторів: коливання складу нерухомої фази, температури, швидкості рухомої фази, її вологості, коливання електричної напруги, тощо. Тому хроматографія, як і інші фізико-

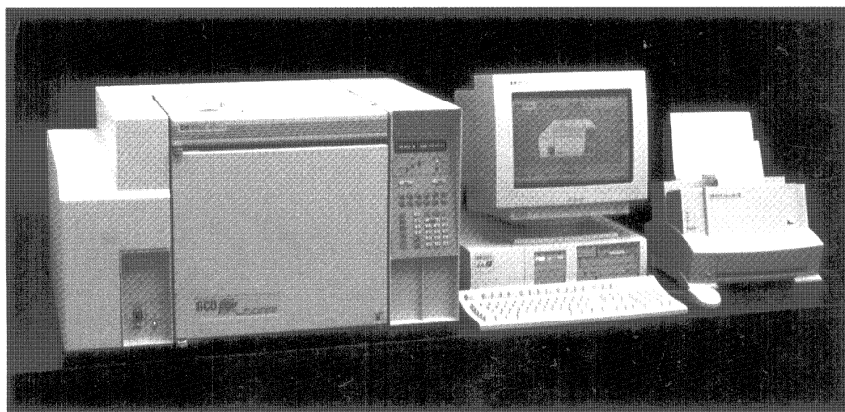


Рис. 6.6.

хімічні методи аналізу, потребує градування. Різні методи градування вживають залежно від конкретної задачі. Найпростіші з них – метод градувального коефіцієнта та метод градувального графіку. Їх перевага - невеликі витрати часу, недолік - можливі похибки результату через нехтування деякими впливаючими факторами.

Ускладнення у винайденні градувальних характеристик виникають, як і в інших методах аналізу, через відсутність чистих індивідуальних речовин, що могли б служити робочими стандартами. На щастя, в хроматографії є можливість використовувати як робочий стандарт якусь іншу речовину, чутливість детектора до якої така ж сама, як і до речовини, що вимірюється. Тоді для градування використовують так званий метод внутрішнього стандарту. Він більш працездатний, але дає досить точні результати вимірювання вмісту компонентів.

Викладені основні положення притаманні усім різновидам хроматографічного методу. У кожного виду хроматографії свої особливості, з якими необхідно рахуватися в роботі.

Лабораторна робота № 6.1

Вимірювання об'ємної частки кисню в газованій суміші

Мета роботи:

1. Знайти градувальний коефіцієнт для кисню, використовуючи лабораторне повітря.
2. Виміряти та обчислити об'ємну частку кисню в штучній газовій суміші CO_2 , O_2 , N_2 або CH_4 , O_2 , N_2 .
3. Засвоїти методи роботи з хроматографічним обладнанням, типові розрахунки та інтерпретацію результатів.

1. Реактиви та обладнання:

1. Хроматограф “Хром-4” з детектором теплопровідності;
2. Аналітичні колонки 2000 X 3 мм з нерухомою фазою МС (молекулярні сита) системи автоматичного аналізу;
3. Рухома фаза – гелій;

4. Кран-дозатор для введення проби, місткістю 1,00 мл;
5. Газові піпетки для введення проб;
6. Об'єкт вимірювання: штучна газова суміш.

2. Алгоритм вимірювання

1. Підготуймо хроматограф для роботи (за допомогою викладача. Обережно! Не крутити ручки та не перемикати жодних тумблерів без дозволу!)

2. Виміряймо час утримання кисню t_r . Для цього: з газової піпетки 1 введімо пробу чистого кисню; переведімо кран-дозатор у положення "відбір проби" (ручку висунуто); приєднаймо до вхідного отвору крана-дозатора газову піпетку із киснем, а до вихідного – медичний шприць місткістю 50 мл; висуваючи поршень шприця на поділку 25-30 мл, промиймо кран і одночасно заповнімо петлю-дозатор киснем; введімо пробу кисню, натиснувши і утопивши ручку крана-дозатора, водночас увімкнувши секундомір і реєструючий потенціометр-самописець; нанесімо позначку на стрічці потенціометра-самописця; зафіксуємо час появи максимуму (найбільшого піку) кисню t_r .

120

3. Знайдімо градувальний коефіцієнт, вживаючи лабораторне повітря як газову суміш з відомим складом: об'ємна частка кисню (вкупі з аргоном) 21,88%, об'ємна частка азоту 78,08 %. Для цього: переведімо кран-дозатор в положення "відбір проби" (ручку висунуто); приєднаймо до вихідного отвору медичний шприць та, висуваючи поршень на поділку 25-30 мл, промиймо і заповнімо петлю-дозатор повітрям; введімо пробу в колонку (утопімо ручку крана-дозатора), увімкнімо секундомір та потенціометр-самописець, нанесімо позначку введення проби; фіксуючи хроматограму на стрічці потенціометра-самописця, відзначимо час максимумів піків, t_r ; вимкнімо рух стрічки потенціометра-самописця. Повторімо градування тричі. Знайдімо пік кисню за часом утримання t_r , що визначений раніше (див. п.2). Виміряймо лінійкою висоту та ширину піків кисню на кожній градувальній хроматограмі для подальших обчислень.

4. Виміряймо об'ємну частку кисню в (штучній) газовій суміші. Для цього:

4.1. Кран-дозатор переведімо в положення "відбір проби". До

вхідного отвору крану-дозатора приєднаймо газову піпетку з газом, що аналізують, а до вихідного - медичний шприць. Витягаючи поршень шприця на 25-30 мл, промиймо газовий кран і петлю-дозатор газом, що аналізують. Переведемо ручку крану-дозатора в положення "введення проби", ввімкнімо секундомір і паперопротяжний механізм самописця. Зафіксуємо на стрічці хроматограму газової суміші. Визначимо пік кисню (з виміряного раніше часу утримання t_r). Повторімо ці операції тричі.

4.2. Обчислимо хроматографічні характеристики та результати аналізу. Для цього: виміримо хроматографічні параметри кисню (t_h , s); обчислимо величини, що характеризують ефективність розподілу компонентів суміші кисню та азоту; обчислимо середнє значення градувального коефіцієнту, використовуючи виміряні хроматографічні параметри, об'ємну частку кисню у повітрі та градувальну залежність: $s(O_2) = k(O_2) c(O_2)$; обчислимо об'ємну частку кисню в суміші, що аналізують, та довірчий інтервал результату аналізу.

121

Лабораторна робота № 6.2

Визначення октану в суміші нормальних алканів

Мета роботи:

1. Ідентифікувати піки алканів в п'ятикомпонентній суміші: гексан, гептан, октан, нонан, декан;
2. Визначити параметри градувальної залежності для октану та виміряти його мольну частку в контрольній суміші.

1. Реактиви та обладнання

- 1.1. Хроматограф "Цвет-580М" або HP 4890 з детектором іонізації полум'я (ДП),
- 1.2. Аналітична колонка 3000×3 мм з нерухомою фазою апіезон L (для хроматографа "Цвет"), або капілярна колонка HP 15000×0,53 мм з нерухомою фазою 5% ME силікону на твердому носіїві.
- 1.3. Рухома фаза – азот (або гелій);
- 1.4. Склянки (віали) для градувальних розчинів та контрольної задачі;
- 1.5. Мікрошприць місткістю 10 мкл для введення проби .

2. Алгоритм вимірювання

2.1. За допомогою та під наглядом викладача встановімо необхідний режим роботи хроматографа: об'ємні швидкості газових потоків, режим програмування температур усіх блоків, режими реєстрування хроматограм;

2.2. У трьох віалах, місткістю 2 мл, приготуймо градуювальні розчини октану у суміші нормальних алканів, відмірюючи піпеткою по 1 мл суміші у кожен віал та 0,1; 0,2; 0,5 мл октану у різні віали; зважуючи віали пусті та після додавання кожної порції алканів, обчислимо масову частку октану ω у кожному градуювальному розчині;

2.3. Мікрошприцем введімо у хроматограф 2 мкл першого градуювального розчину, запишімо хроматограму та виміряймо площу піку октану. Це повторімо тричі; такі ж операції проведемо і з двома іншими градуювальними розчинами;

2.4. За МНК обчислимо коефіцієнти A та B градуювального графіка $S(h) = A + B \cdot \omega$; 1

122

2.5. Введімо у хроматограф таку ж саму порцію розчину, що досліджують, і запишімо хроматограму.

2.6. Виміряймо $S(h)$ октану на хроматограмі розчину, що аналізують та, використовуючи числові значення A та B , обчислимо масову частку октану у контрольному розчині.

Лабораторна робота № 6.3

Іонохроматографічний аналіз води за аніонним складом

Мета роботи: Визначити присутність та концентрацію аніонів NO_3^- та Cl^- у зразку природної води.

1. Обладнання та реактиви

1. Іонний хроматограф "Цвет-3006" з іонообмінною колонкою "Елсіан-8" розміром 100×3 мм та кондуктометричним детектором;

2. Рухома фаза - розчин гідрофталату калію з молярною концентрацією 1,5 ммоль/л.

3. Солі: NaCl (KCl), NaNO_3 (KNO_3), вода бідистильована;

2. Алгоритм вимірювання

1. Приготуймо 3 градуювальних розчини, два з яких - NaCl ,

NaNO_3 концентраціями $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а третій - їх суміш, з концентраціями кожного компоненту $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

2. Встановімо необхідний режим роботи хроматографа:

2.1. Капіляр від насоса блоку подачі рухомої фази занурімо у розчин елюента (під час експерименту слідкуйте, щоб капіляр завжди був занурений!).

2.2. Ввімкнімо всі блоки хроматографа.

2.3. На блоці вимірювання електропровідності встановімо "Множитель шкалы" в положення "8".

2.4. Пропускаючи елюент крізь детектор, дочекаймося сталого значення нульової лінії (відсутність дрейфу).

3. Введімо перший градуювальний розчин іону хлориду, використовуючи блок автоматичного дозування. Для цього промиймо петлю-дозатор, натиснувши почергово кнопки "НАБОР" та "НА-

123

СОС", та введімо пробу в потік елюенту, натиснувши кнопку "АНАЛИЗ" та одночасно ввімкнувши секундомір.

4. Запишімо хроматограму на стрічці реєструючого приладу; виміряємо час утримування, вимкнувши секундомір у максимумі для іону хлориду.

5. Повторімо п. 2.3 та 2.4 з другим градуювальним розчином.

6. Введімо третій градуювальний розчин і зафіксуймо хроматограму на реєструючому приладі. Повторімо операцію тричі.

7. Обчислимо середні градуювальні коефіцієнти хлориду та нітрату, вимірявши хроматографічні характеристики (S або h) для кожного піку.

8. Введімо пробу води, що аналізуємо. Зафіксуймо хроматограму визначімо на ній піки хлориду та нітрату. Виміряймо їх S або h . Повторімо цю операцію тричі та визначімо середні значення вимірюваного хроматографічного параметру.

9. Обчислимо концентрації хлориду та нітрату в пробі води.

Література

1. Айвазов Б.М. Введение в хроматографию. М., Высшая школа, 1983. 240с.

2. Столяров Б.В. Савинов И.С., Витенберг А.Г. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. Л., “Химия”, 1989 г.
3. Яшин Я.И. Физико-химические основы хроматографического разделения М., “Химия”, 1976 г., 207 с.
4. Шпигун О.А., Золотов Ю.А. Ионная хроматография и ее применение в анализе вод. Из-во МГУ, 1990, 198с.

124

ЗМІСТ

Вступне слово	3
1. ГРАВІМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ	5
1.1 Терези і принцип зважування	5
1.2 Порядок зважування на терезах типу ВЛР-200	9
ЛР №1.1. Методика перевірки лабораторних терезів	9
ЛР № 1.2 Гравіметричне визначення SO_4^{2-}	14
ЛР № 1.3. Гравіметричне визначення нікелю з диметилглюксимом	18
ЛР № 1.4. Гравіметричне визначення води в твердих тілах	22
2. ТИТРИМЕТРІЯ.	28
2.1 Загальні відомості	28
2.2 Мірний посуд та робота з ним	30
2.2.1 Перевірка місткості посуду	38
ЛР № 2.1. Перевірка місткості посуду	41
2.3. Кислотно-основне титрування.	47
ЛР № 2.2. Стандартизація розчину хлороводневої кислоти	49
ЛР № 2.3. Титрування сумішей NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3	51
ЛР № 2.4. Титриметричне визначення аміаку в амонійних солях	54
2.5 Комплексонометричне титрування	58
ЛР № 2.5. Стандартизація розчину ЕДТА	60
ЛР № 2.6. Визначення цинку та алюмінію у алюмінієвому стопі.	61
ЛР № 2.7. Визначення загальної твердості води	64
2.4 Окислювально-відновлювальне титрування	67

ЛР № 2.8. Стандартизація розчину тіосульфату	69
ЛР № 2.9. Іодометричне визначення міді	73
ЛР № 2.10. Визначення аскорбінової кислоти у фруктових соках	74
3. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ.	77
3.1 Потенціометричний метод	77
ЛР № 3.1. Вимірювання рН водяних розчинів методом іонометрії	80
ЛР № 3.2. Визначення фторидів у зубній пасті методом іонометрії	83
ЛР № 3.3. Біхроматометричне визначення заліза в окалині, продуктах корозії та інших матеріалах	86

4. ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	90
4.1 Атомно-емісійний метод аналізу	90
ЛР № 4.1. Визначення калію та натрію в мінеральних водах методом полум'яно-емісійної спектрометрії	90
4.2 Атомно-абсорбційна спектрометрія	92
ЛР № 4.2. Атомно-абсорбційне визначення міді, цинку та марганцю в соках та водах	93
4.3 Спектрофотометрія	96
ЛР № 4.3. Визначення загальної концентрації заліза в мінеральній воді з <i>o</i> -фенантроліном	97
ЛР № 4.4. Спектрофотометричне визначення летких фенолів.	
I. Визначення загальної кількості летких фенолів у стічній воді у перерахунку на C ₆ H ₅ OH	99
II. Одночасне спектрофотометричне визначення <i>орто</i> -, <i>мета</i> - і <i>пара</i> -крезолів в трикрезолі	102
5. ВИБРАНІ КІНЕТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	106
ЛР № 5.1. Визначення вмісту формальдегіду в розчинах кінетичним методом	109

ЛР № 5.2. Визначення вмісту хрому (VI) в розчинах кінетичним методом	112
6. ХРОМАТОГРАФІЧНИЙ АНАЛІЗ БАГАТОКОМПОНЕНТНОЇ СУМІШІ	115
ЛР № 6.1. Вимірювання об'ємної частки кисню в газованій суміші	120
ЛР № 6.2. Визначення октану в суміші нормальних алканів	122
ЛР № 6.3. Іонохроматографічний аналіз води за аніонним складом	123
7. ЗАСТОСУВАННЯ ПРОГРАМИ MATCAD У РОЗРАХУНКАХ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ З ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ	125

139

Навчальний посібник

Бугаєвський Олександр Анатолійович
Дрозд Анатолій Васильович
Науменко Валентина Андріївна
Юрченко Олег Іванович

Лабораторний практикум з аналітичної хімії

Підписано до друку _____ Формат 60×84 1/16

Друк офсетний. Умов. друк. арк. 8.2. Тираж 200 прим.

СП “Фоліо”, 310002, Харків-2, вул. Артема, 6

Харківський державний університет, 310077, Харків,
пл. Свободи, 4

7. Застосування програми MathCAD у розрахунках лабораторних робіт з фізико-хімічних методів аналізу

Щоб вживати комп'ютери для поточних розрахунків, не обов'язково складати програму. Існують досить прості і наочні у користуванні спеціальні математичні програми, такі як Mathematica, MatLab, Maple, MathCAD, Gauss та інші. Пакет MathCAD (випускається фірмою MathSoft, Inc. з 1986) – найпопулярніший з вищезгаданих. Ось деякі переваги роботи в середовищі математичної програми MathCAD:

1. Математичні вирази в цьому середовищі записують в загальноприйнятому виді, що дозволяє легко читати текст або на екрані дисплея, або у друкованому вигляді.

1. Перевага пакету перед мікрокалькулятором для найелементарніших розрахунків полягає хоч би у тому, що у пакеті всі данні для розрахунків представлено на екрані дисплея, і тоді легко шукати помилки, редагувати дані, повторювати розрахунки, тощо.

2. Можна зразу підрахувати значення виразів при певних значеннях змінних, що має зручно обслуговувати лабораторні роботи в групі студентів, включаючи статистичну обробку; швидко побудову графіків, з візуальною оцінкою, наскільки вони вірні та де можлива помилка.

Пакет MathCAD у різних версіях, в залежності від того, на який комп'ютер маємо вихід, є зручним для повсякденної роботи студентів-хіміків. Якщо Вам надано застарілий комп'ютер типу IBM XT, як у поданих нижче прикладах, то вживаємо версію 2.50, а якщо сучасний PENTIUM, то версію 7 або 8. Зручно, що документ, створений за версію 2.50, легко переноситься на версію 7 або 8. Ми не маємо змоги докладно описувати роботу з пакетом. Добре, якщо у Вас вже є певний досвід. Корисно звикнути до словникового запасу англійської мови, пов'язаного з роботою на комп'ютерах: це дозволяє користуватись HELP - довідниковою службою пакету, що у версії 2.50, за традицією, викликають клавішею F1. Користувачеві надається меню HELP, окремі пункти якого вибираємо, набираючи

